



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MODIFIKACE POLYPROPYLENU REAKTIVNÍM  
KOMPANDOVÁNÍM**

MODIFICATION OF POLYPROPYLENE BY REACTIVE COMPOUNDING

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Jan Svítal**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**

**BRNO 2018**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1192/2017  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Jan Svítal**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název diplomové práce:

Modifikace polypropylenu reaktivním kompaundováním

### Zadání diplomové práce:

Vypracovat literární rešerši na téma modifikace PP vhodnými monomery se zaměřením na strukturu adamantanu

Připravit laboratorní vzorky funkcionalizovaného PP

Vyhodnotit základní vlastnosti vzorků a doporučit další postup výzkumu

### Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Jan Svítal  
student(ka)

-----  
doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## Abstrakt

V literární rešerši jsou shrnuty dosavadní znalosti o radikálově iniciovaném roubování polypropylenu. Dále obsahuje poznatky ze studií o adamantanu, jeho derivátech a jejich využití v oblasti polymerní chemie. V experimentální části byl připraven modifikovaný polypropylen radikálově iniciovaným roubováním v hnětiči Brabender při teplotách 185 a 195 °C, otáčkách 40/min a reakční době 5 min. Jako iniciátor byl použit 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexan (Trigonox 101) při množstvích 0,2 – 4 hm. %. Pro experimentální část byl zvolen 1-vinyladamantan jako monomer a jeho obsah se pohyboval v rozmezí 0,75 – 2,24 hm. %. U připravených vzorků byla provedena zkouška mechanických vlastností v tahu, zkouška vrubové houževnatosti dle Charpyho a měření indexu toku. Vzorek s obsahem iniciátoru 0,2 hm. % a monomeru 1,4 hm. % vykazoval zvýšenou vrubovou houževnatost o 56,3 %, pevnost o 8,7 %, tažnost o 11,5 % a snížený index toku (230 °C; 2,16 kg) o 29,7 % oproti slepému vzorku. Měření točivého momentu naznačovalo přítomnost roubovacích reakcí, to však nebylo možné dokázat analytickou metodou FTIR, a tak byly navrženy vhodnější metody.

## Abstract

Knowledge of radical initiated grafting was summarized in theoretical part. It also contains a part about adamantane, its derivatives and a study of their use in polymer chemistry. In experimental part radical grafted polypropylene was prepared in batch mixer Brabender at 185 and 195 °C, 40 RPM and reaction time 5 min. Initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexane (Trigonox 101) in concentrations between 0,2 – 4 wt % was used. 1-vinyladamantane was chosen as a monomer and its concentration ranged from 0,75 to 2,24 wt %. Mechanical properties of prepared samples were tested. Sample with content of initiator 0,2 wt % and monomer 1,4 wt % showed increase in notch toughness by 56,3 %, strength by 8,7 %, ductility by 11,5 % and decrease in MFR (230 °C; 2,16 kg) by 29,7 %. Values of torque indicated grafting reactions which couldn't be proven by use of FTIR method so more suitable methods have been proposed.

**Klíčová slova**

modifikovaný polypropylen, kompaundace, reaktivní modifikace, radikálově iniciované roubování, adamanatan, 1-vinyladamantan

**Keywords**

modified polypropylene, compounding, reactive modification, radical initiated grafting, adamantane, 1-vinyladamantane

SVÍTIL, J. *Modifikace polypropylenů reaktivním kompaundováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 53 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

### **Poděkování**

*Na tomto místě bych rád poděkoval doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc. za jeho odborné rady a připomínky při vypracovávání této práce. Dále doc. Ing. Jozefu Krajčovičovi, Ph.D. za zajištění pro tuto práci nezbytné suroviny. Také bych rád poděkoval zaměstnancům Polymer Institutu Brno, obzvláště Mgr. Petře Zbořilové, Ph.D., za nenahraditelnou pomoc při vypracovávání experimentální části, za ochotu a cenné rady.*

# OBSAH

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Reaktivní modifikace polypropylenu.....</b>	<b>9</b>
2.1.1 Radikálově iniciované roubování .....	9
2.1.2 Vliv iniciátoru.....	10
2.1.3 Vliv monomeru.....	15
2.1.4 Vliv polypropylenu jako substrátu na radikálově iniciované roubování .....	19
2.1.5 Vliv stabilizátorů .....	21
<b>2.2 Adamantan.....</b>	<b>22</b>
2.2.1 Deriváty adamantanu.....	23
<b>2.3 Reaktivní extruze.....</b>	<b>26</b>
2.3.1 Faktory ovlivňující výtěžnost roubování .....	26
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Použité materiály .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Použité přístroje .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3 Metody přípravy studovaných vzorků .....</b>	<b>29</b>
3.3.1 Příprav vzorků reaktivním zpracováním polypropylenu .....	29
3.3.2 Příprava těles na analytické zkoušky .....	31
<b>3.4 Analytické metody .....</b>	<b>31</b>
3.4.1 Tahová zkouška .....	31
3.4.2 Zkouška vrubové houževnatosti .....	31
3.4.3 Měření indexu toku taveniny.....	31
3.4.4 FTIR spektrometrie vzorků a monomeru .....	31
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Vyhodnocení krouťicího momentu.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Vyhodnocení analýz vzorků 1. série .....</b>	<b>35</b>
<b>4.3 Vyhodnocení analýz vzorků 2. série .....</b>	<b>36</b>
4.3.1 Index toku taveniny .....	36
4.3.2 Vrubová houževnatost .....	37
4.3.3 Tahová zkouška .....	38
4.3.4 Vyhodnocení FTIR spekter .....	40
<b>5. NÁVRHY DALŠÍHO POSTUPU .....</b>	<b>43</b>
<b>6. ZÁVĚR.....</b>	<b>44</b>
<b>7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>45</b>
<b>8. SEZNAM ZKRATEK.....</b>	<b>50</b>
<b>9. SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>51</b>

<b>10.</b>	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>52</b>
<b>11.</b>	<b>SEZNAM GRAFŮ.....</b>	<b>53</b>

## 1. ÚVOD

Modifikací existujících polymerů se už řadu let získává mnoho nových materiálů, jež mají různorodé vlastnosti a celou řadu aplikací. Pomocí radikálově iniciovaného roubování se upravují různé typy polymerů, ovšem největší pozornost je věnována polyolefinům, respektive polypropylenu a polyetylenu. Je to díky tomu, že patří mezi nejvíce velkoobjemově vyráběné plasty a zároveň mezi nejlevnější, mají různorodé vlastnosti a je o ně velký komerční zájem. V některých významných technologických oblastech je jejich využití omezeno mimo jiné kvůli jejich nízkému modulu pružnosti, nízké rázové houževnatosti, slabé adhezi ke kovům nebo sklu a obtížnému barvení výrobků. Naroubováním vhodných monomerů na polymerní řetězce se mohou upravovat jeho fyzikální a chemické vlastnosti, a rozšířit tak možnosti aplikací výsledného kopolymeru.

Adamantan vzbudil zájem brzy po jeho objevení díky jeho struktuře podobné diamantu. Jeho pevná, klecovitá struktura zamezuje jakékoli relaxaci, navíc má adamantan nejvyšší teplotu tání mezi uhlovodíky. Vidina potenciálu jeho jedinečných vlastností podnítila studium různých metod účinné a selektivní funkcionalizace diamondoidů. Snahy vedly ke vzniku mnoha molekul s velkým potenciálem pro využití v biologii, polymerní chemii, molekulární elektronice, molekulární mechanice a katalýze reakcí. Dle dostupné literatury bylo prokázáno, že adamantanová struktura navázaná na řetězec nebo jako součást řetězce značně mění fyzikální a chemické vlastnosti výsledného kopolymeru. Příkladem těchto změn je zvýšení teploty skelného přechodu, snížení krystalinity a snížení mobility řetězců. Nabízí se možnost naroubovat tuto strukturu na polypropylenový řetězec, a zvýšit tak jeho využitelnost na trhu.

Cílem této práce je vypracovat literární rešerši na téma modifikace polypropylenu vhodnými monomery se zaměřením na strukturu adamantanu. Dále bylo cílem na základě dostupných zdrojů navrhnout postup přípravy funkcionalizovaného PP a syntetizovat dle něj laboratorní vzorky, vyhodnotit jejich vlastnosti a doporučit další postup. Pro funkcionalizaci byl zvolen nejjednodušší derivát adamantanu obsahující dvojnou vazbu, 1-vinyladamantan.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

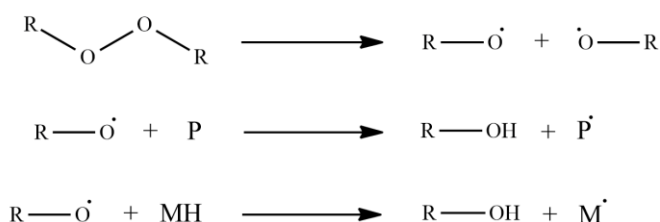
### 2.1 Reaktivní modifikace polypropylenů

Jednou z nejdůležitějších, nejlevnějších a nejstarších technik reaktivní modifikace polymerů je radikálově iniciované roubování, kde polymer reaguje s monomermem obsahujícím vinylovou skupinu nebo se směsí monomerů schopných tvořit rouby na polymerním řetězci. Obsahem následujících kapitol je shrnutí dosavadních znalostí ohledně reaktivní modifikace polypropylenů radikálově iniciovaným roubováním [1][2].

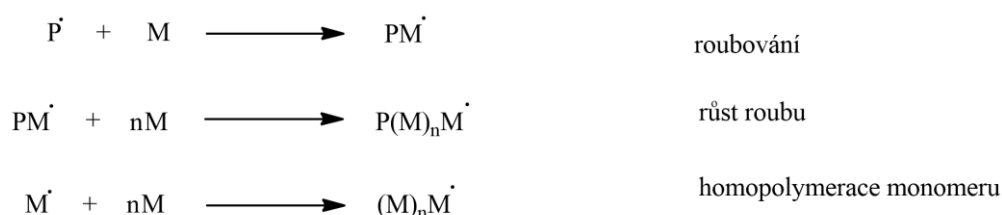
#### 2.1.1 Radikálově iniciované roubování

Reakční schéma radikálově iniciovaného roubování obsahuje tři typy reaktantů: polymer, nenasyčený monomer a iniciátor. Nejčastěji jsou radikálově iniciované reakce započaty rozpadem energeticky labilní molekuly (iniciátoru) za vzniku primárních radikálů, které atakují monomer nebo polymerní řetězec, což iniciuje další reakce v systému. Další méně častou metodou iniciace roubovací reakce je iniciace oxidační atmosférou nebo ionizujícím zářením. Mechanismus roubování lze rozdělit na tři základní kroky: iniciace, propagace a terminace, popřípadě transfer. Rovnice jednotlivých reakcí radikálově iniciovaného roubování jsou uvedeny na obrázku níže, včetně příkladů terminačních reakcí a transferu.

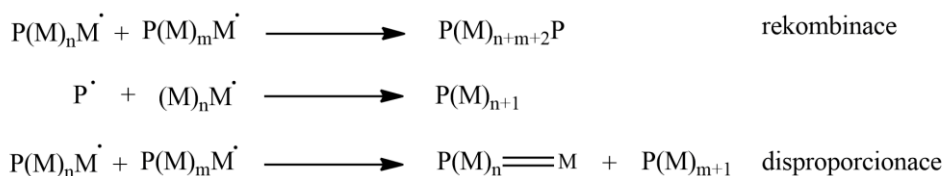
##### Iniciace



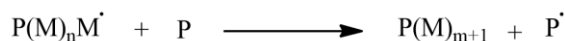
##### Propagace



##### Terminace



##### Transfer



**Obr. 1:** Obecné reakční schéma radikálově iniciovaného roubování polymeru s příklady terminačních reakcí a transferu

V prvním kroku (iniciaci) vznikají primární radikály, které reagují za vzniku dalších radikálů. Primární radikály jsou generovány dekompozicí iniciátoru. V případě radikálového roubování se jedná nejčastěji o dekompozici organických peroxidů, které generují aktivní radikály homolytickým rozpadem nestabilní peroxidové vazby. Primární radikál je schopen abstrahovat vodík z polymerního řetězce za vzniku makroradikálu nebo iniciovat homopolymeraci monomeru abstrakcí vodíku z molekuly monomeru. Na polypropylenovém řetězci vzniká aktivní centrum převážně odštěpením vodíku z terciárního uhlíku, kde je vazba C-H oslabena kladným indukčním efektem methylové skupiny. V závislosti na struktuře makroradikálu probíhá štěpení, síťování nebo roubování (anglicky grafting). Pro polypropylen je charakteristické  $\beta$ -štěpení, protože obsahuje terciární uhlíky. Uhlík s hybridizací  $sp^3$  podléhá štěpení rychleji než v hybridizaci  $sp$  nebo  $sp^2$ . Pro polyetylen je charakteristické naopak síťování. Dalším krokem je reakce monomeru s makroradikálem, kdy dochází k naroubování monomeru na polymerní řetězec za vytvoření rozvětveného makroradikálu. Důležitým faktorem v tomto kroku je rychlost adice monomeru na aktivní centrum, která musí být cca o tři řády vyšší než jiné konkurenční reakce vedoucí k terminaci.

Rozvětvený makroradikál pak může podlehnout terminaci, vytvořit přenosem vodíku nový makroradikál nebo se na něj může adovat další monomer (růst roubu). Sekvence adicí monomeru na makroradikál je společně s homopolymerací monomeru součástí propagace. Třetím a konečným krokem radikálového roubování je terminace, ve kterém se nejrůznější radikály vzniklé v iniciačních a propagačních reakcích terminují různými reakcemi. Obecně se v terminaci párují dva radikály za vzniku neradikálových produktů. Konkrétními mechanismy terminace pak mohou být: rekombinace, disproportionace nebo reakce s inhibitory [1][3][4][5].

### 2.1.2 Vliv iniciátoru

Výběr iniciátoru a jeho množství je velmi důležitým parametrem, jelikož koncentrace a struktura generovaných primárních radikálů ovlivňuje mimo jiné koncentraci makroradikálů, které následně reagují s monomerem. Při výběru vhodného organického iniciátoru je třeba zohlednit mnoho parametrů [4][6][7]:

- Rychlost dekompozice peroxidu
- Chemickou strukturu peroxidu
- Schopnost a účinnost primárních radikálů abstrahovat vodík z polymerního řetězce
- Rozpustnost v tavenině polymeru a metoda zavedení do reakčního systému
- Toxicita, těkavost

Velmi důležitou vlastností peroxidu je rychlost jeho dekompozice, která je vyjádřena poločasem rozpadu peroxidu. Ten je definován jako doba, za kterou dojde k rozpadu polovičního množství iniciátoru na primární radikály:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}, \quad (1)$$

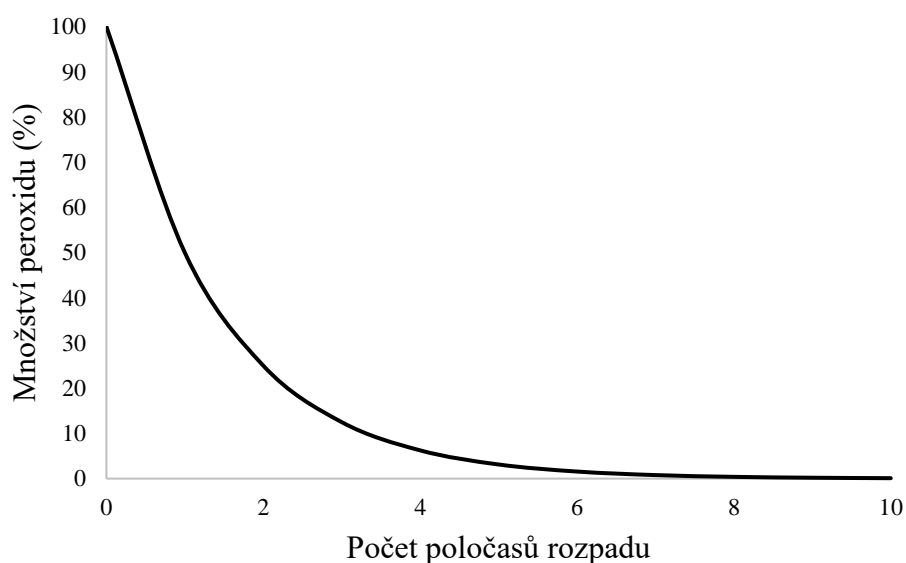
kde  $t_{1/2}$  je poločas rozpadu a  $k$  je rychlostní konstanta dekompoziční reakce peroxidu, jejíž hodnota je závislá na teplotě ( $T$ ), podle Arrheniovy rovnice:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (2)$$

kde  $E$  je aktivační energie,  $R$  molární plynová konstanta a  $k_0$  předexponenciální faktor. Hodnoty  $E$  a  $k_0$  jsou charakteristické pro jednotlivé iniciátory. Závislost poločasu rozpadu na teplotě lze tedy zapsat:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_0} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right). \quad (3)$$

Dále je poločas rozpadu závislý na tlaku. Tato závislost je vysvětlena tím, že před rozpadem se peroxidová vazba rozpíná a toto rozpínání je při vyšším tlaku obtížnější, tudíž se při vyšším tlaku poločas rozpadu zvyšuje. Tlak má oproti teplotě mnohem menší vliv na hodnotu poločasu rozpadu [8]. Některé komerční organické peroxidy společně s jejich poločasy rozpadu jsou uvedeny v Tab. 1. Při použití iniciátoru s příliš malým poločasem rozpadu by při reakčních teplotě a tlaku došlo během krátké doby ke vzniku velkého množství primárních radikálů. Vyšší koncentrace volných radikálů vede k vyšší výtěžnosti roubování, ale také k většímu množství bočních reakcí. Velké množství primárních radikálů by rychle iniciovalo vznik velkého množství makroradikálů, které by v případě polypropylenu podléhaly  $\beta$ -štěpení a následné terminaci mechanismem disproportionace [9]. Iniciátor s dlouhým poločasem rozpadu zanechává určité množství nerozložených zbytků ve výrobku po uplynutí reakčního času. Nerozložený iniciátor pak může mít špatný vliv na stabilitu výsledného polymeru. V případě polypropylenu se při skladování nerozložený iniciátor pomalu rozpadá, a může tak způsobit dodatečnou degradaci polymerních řetězců. Při reakčním čase odpovídajícím pěti poločasům rozpadu zbývají zhruba 3 % nezreagovaného iniciátoru. Reakční čas by měl odpovídat minimálně 6 – 7 poločasům rozpadu pro co nejnížší podíl nezreagovaného iniciátoru (viz Obr. 2) [1][4][10].



**Obr. 2:** Graf závislosti množství nerozloženého peroxidu na počtu poločasů rozpadu

Struktura peroxidu zásadně ovlivňuje jeho hodnotu rychlosti rozpadu, jež roste v následujícím pořadí alkylových skupin iniciátoru: primární < sekundární < terciární. Obecně platí, že čím snadnější je rozpad peroxidu, tím jsou vzniklé radikály stabilnější a naopak. Funkční skupiny a jejich poloha na benzenovém jádře ovlivňují rychlost rozpadu navázané peroxidové vazby. Skupiny se záporným indukčním efektem navázané v polohách *meta* a *para* zpomalují rozpad daného iniciátoru, zatímco funkční skupiny s kladným indukčním efektem navázané v těchto polohách na benzenovém jádře urychlují dekompozici peroxidu [11][12][13].

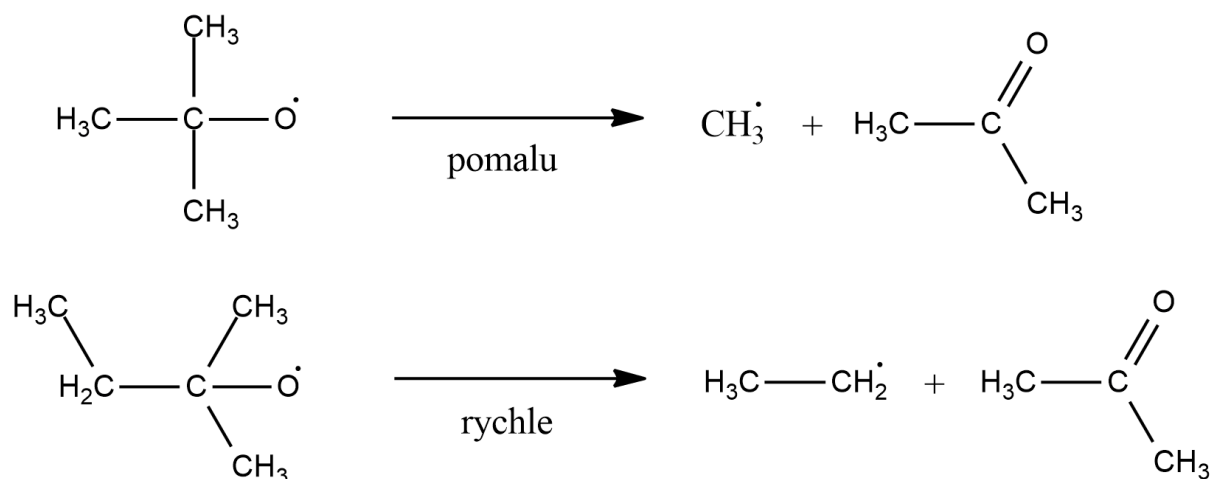
**Tab. 1:** Struktura vybraných komerčních dialkyl peroxidů a jejich poločasy rozpadu ( $t_{1/2}$ ) [14][15][16]

Název	Strukturní vzorec	$T$ při $t_{1/2} = 10 \text{ h}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T$ při $t_{1/2} = 1 \text{ h}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
Luperox 101 (DTBPH)		115	134
Luperox 301		125	146
Luperox DTA (DTAP)		123	143
Luperox DI (DTBP)		129	149
Luperox DCP (DCP)		117	137

V práci Cha et al. [7] byla porovnána účinnost organických peroxidů při konstantní počáteční koncentraci během roubování MAH (maleinanhydridu) na PP. Vybrané organické peroxidy byly seřazeny dle účinnosti při roubování sestupně do pořadí: di-*tert*-butyl peroxid (DTBP) > 2,2-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexyn (DTBHY) ~ *tert*-butyl- $\alpha$ -kumyl peroxid (BCP) > dikumylperoxid (DCP) > 2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexan (DTBPH) > 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxa-cyklononan (HMCN) >> *tert*-butyl

hydroperoxid (TBHP). Zmíněné pořadí účinnosti nekorelovalo s pořadím koncentrací aktivního kyslíku zvolených iniciátorů. Pořadí koncentrací aktivního kyslíku jednotlivých iniciátorů rostlo v následujícím pořadí: DCP < BCP < DTBPH ~ DTBP ~ DTBHY < HMCN < TBHP. Výše zmíněné organické peroxidy generují rozdílné primární radikály různou rychlostí, takže jejich schopnost abstrahovat vodík nemusí být stejná. Proto by měl být při výběru peroxidu zváženo jeho poločas rozpadu při reakční teplotě s přihlédnutím ke koncentraci generovaných radikálů, typu generovaných radikálů a reakčnímu času.

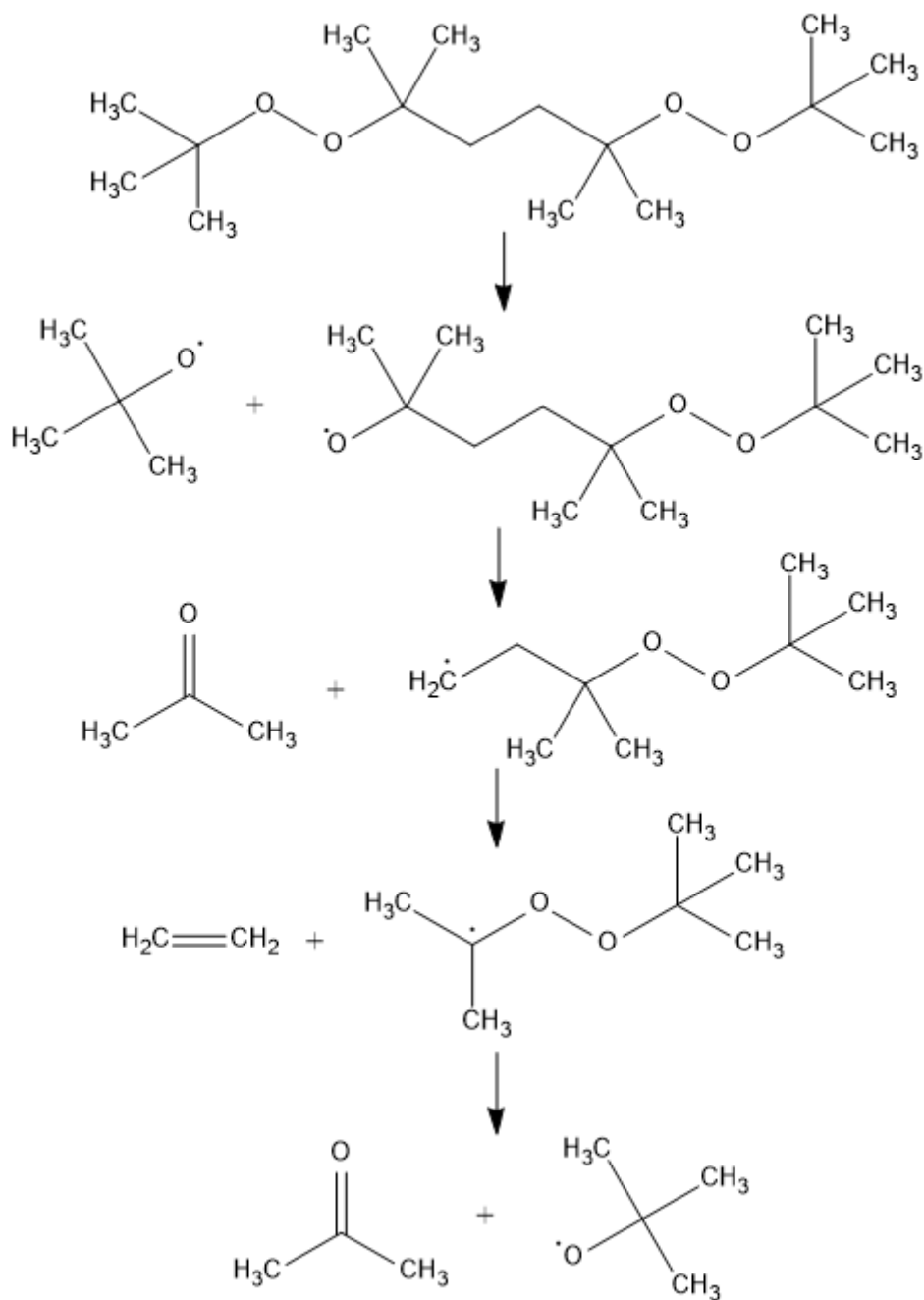
Termickým rozložením organického peroxidu vznikají primární alkoxy radikály, které se dále rozpadají na sekundární radikály, pokud nedojde například k reakci primárních radikálů s PP řetězcem (abstrakci vodíku). DTBP je obecně preferován před DTAP (di-*terc*-amyl peroxid) na roubovací, síťovací nebo degradační reakce, zatímco DTAP je vhodnější na polymerační reakce. Tyto preference jsou dány sekundárními produkty vzniklými rozpadem primárních radikálů, které vznikají homolytickým štěpením uvedených iniciátorů.



**Obr. 3:**  $\beta$ -štěpení *terc*-butoxy a *terc*-amyloxy radikálu [1]

Rozpadem DTBP vznikají *terc*-butoxy radikály a methylové radikály, které abstrahují vodík z polymerního řetězce. V případě DTAP se primární radikál rychle rozpadá na aceton a ethyl radikál. Vzniklý sekundární radikál je hlavní reaktivní složkou, která je vhodnější na polymeraci, protože atakuje především sousedství dvojných vazeb mezi uhlíky. Rovnice rozkladů dvou zmiňovaných alkoxy radikálů jsou uvedeny na Obr. 3.

Mechanismus štěpení peroxidů se dvěma peroxy skupinami je komplikovanější než u peroxidů s jednou peroxy skupinou. Bis-peroxidy (např. Luperox 101) se rozkládají na alkoxy a alkyl radikály a nereaktivní produkty štěpení. Možné schéma štěpení 2,5-dimethyl-2,5-bis(*terc*-butylperoxy)hexanu (Luperox 101) je zobrazeno na Obr. 4. Hlavním reakčním médiem uvedeného bis-peroxidu je *t*-butoxy radikál, který se dále může rozpadat mechanismem na obrázku výše (Obr. 3).



**Obr. 4:** Schéma rozpadu Trigonoxy 101 (DTBPH) [4]

Schopnost abstrakce vodíku je dána jeho disociační energií. Čím je menší disociační energie vodíku, tím je snadnější ho abstrahovat a tím je nižší reaktivita a vyšší stabilita radikálu vytvořeného odevzdáním vodíkového atomu. Odstranění vodíku z objemného terciárního uhlíku je jednodušší než ze sekundárního, jinak řečeno radikál na terciálním uhlíku je stabilnější než na sekundárním. Reaktivita vodíkového atomu v daném reakčním systému nezávisí jen na tom, zda je navázán na primárním, sekundárním nebo terciálním uhlíku, ale i na typech volných radikálů v systému.

**Tab. 2:** Relativní reaktivita primárních, sekundárních a terciálních vodíků v závislosti na typu volného radikálu [1]

	$(R)_3C - H$	$(R)_2CH - H$	$RCH_2 - H$
$CH_3^*$ (kapalina, 110 °C)	46	4,3	1
$CH_3O^*$ (plyn, 250 °C)	27	8	1
$(CH_3)_3CO^*$	50	10	1
$Cl^*$ (plyn, 25 °C)	6	4	1
$Br^*$ (plyn)	6300	250	1
$Br^*$ (kapalina, 40 °C)	1900	200	1

Většina organických peroxidů používaných v radikálově iniciovaném roubování v tavenině patří do skupiny dialkyl peroxidů s relativně dlouhými poločasy rozpadu při používaných teplotách. Tyto peroxidy nejčastěji generují *terc*-butoxy radikál, který se pomalu rozkládá na methyl radikál a aceton. Zmíněné dva radikály mají mnohem lepší schopnost abstrakce než ostatní typy volných radikálů (Tab. 2) [17]. Z hodnot uvedených v této tabulce vyplývá, že methyl radikály a *terc*-butoxy radikály mají mnohonásobně vyšší reaktivitu vůči vodíku na terciálním uhlíku oproti vodíku na uhlíku sekundárním nebo primárním [1][18][19].

### 2.1.3 Vliv monomeru

Pro radikálově iniciované roubování polymerů se používají molekuly s dvojnou vazbou, která umožňuje reakci s vytvořenými radikály. Většinou monomer také obsahuje polární skupinu, která zajišťuje lepší adhezi výsledného kopolymeru k polárním materiálům. Největší vliv na proces roubování mají následující parametry monomeru:

- Reaktivita k makroradikálu
- Schopnost homopolymerace
- Koncentrace monomeru a jeho rozpustnost v tavenině polymeru
- Těkavost a metoda zavedení do taveniny

Reaktivitu monomeru především ovlivňuje jeho polarita, sterický, rezonanční a termodynamický efekt [4].

Některé monomery mohou v radikálovém systému homopolymerovat, což je reakce, při které se monomer spotřebovává, místo toho, aby se rouboval na makroradikál. Tyto dva mechanismy si tedy konkurují. Schopnost monomeru homopolymerovat je zásadní vlastností ovlivňující strukturu roubu na hlavním polymerním řetězci polypropylenu. Na proces homopolymerace monomeru má vliv celá řada faktorů. Mezi hlavní patří iniciátor, struktura monomeru, koncentrace monomeru, koncentrace iniciátoru nebo reakční teplota. Alkyl radikály s výjimkou radikálů methylových usnadňují proces polymerace vinylových skupin monomerů, takže pokud je cílem roubovací reakce, neměl by je iniciátor generovat. Na radikálové roubování jsou vhodné iniciátory generující alkoxy a methyl radikály. Struktura monomeru má zásadní vliv na pravděpodobnost homopolymerační reakce, tuto pravděpodobnost především snižuje efekt sterického bránění. Dalším parametrem ovlivňujícím tendenci monomeru homopolymerovat je koncentrace monomeru, neboť s růstem koncentrace roste i pravděpodobnost přenosu radikálu na monomer a zahájení homopolymerační reakce.

Monomer, který nepodléhá homopolymeraci, se může navázat na makroradikál, tzn. konkurovat  $\beta$ -štěpení [20]. Těkavost monomeru je dána jeho teplotou varu, ale je také ovlivněna jeho koncentrací a mísitelností v polymerní tavenině. Přesné údaje o rozpustnosti/mísitelnosti monomerů v tavenině nejsou v literatuře dostupné, ale v případě polárních monomerů s nepolárním polymerem je velmi slabá, takže roubování probíhá omezeně převážně na interfaciálním rozhraní.

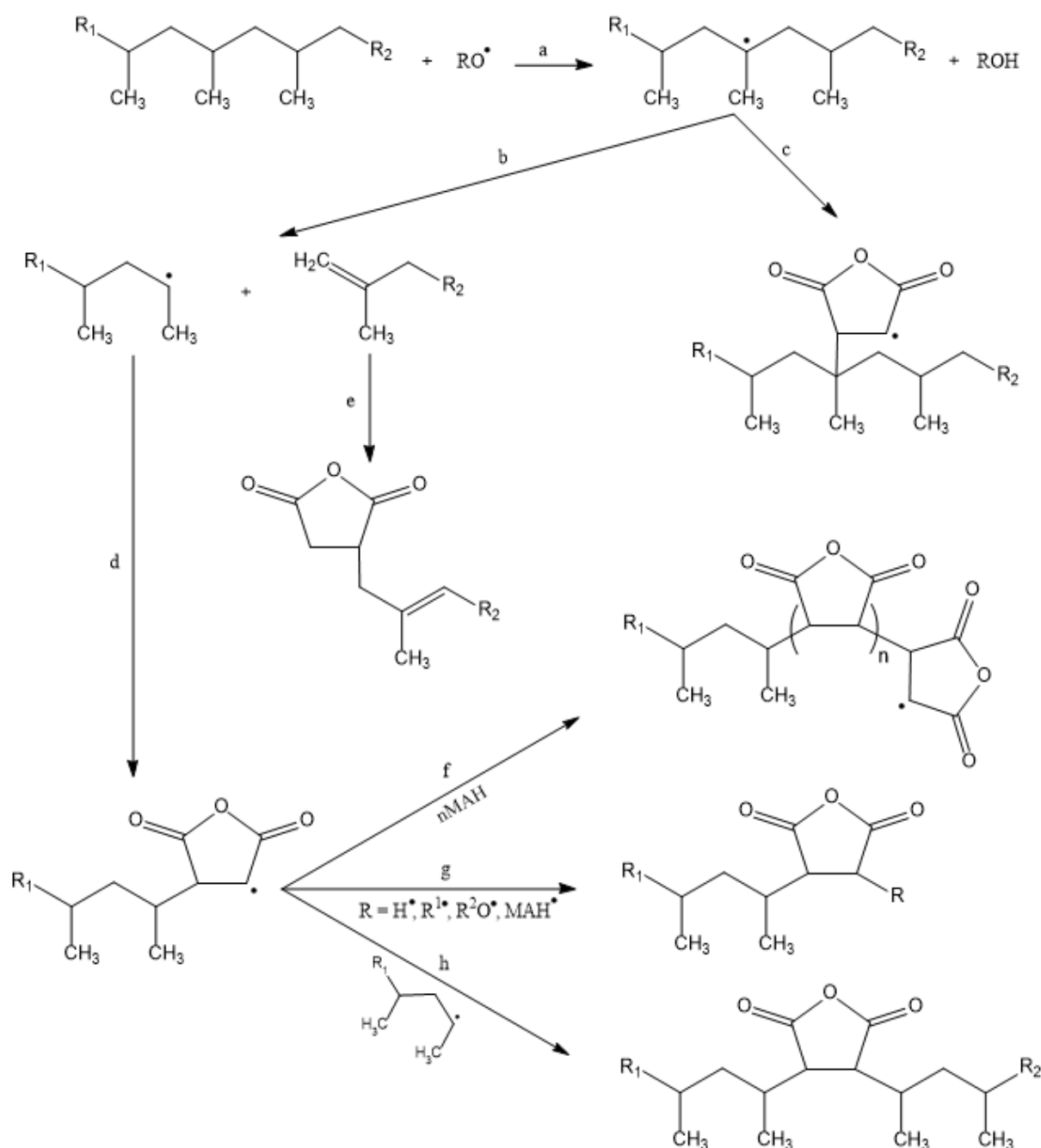
V důsledku zvyšující se koncentrace monomeru se při určité hodnotě začne výtěžnost roubování snižovat. Vysoké koncentrace monomeru (cca >5 hm. %) způsobují fázovou separaci, která vede ke snížení výtěžnosti roubování a zvýšení pravděpodobnosti homopolymerace monomeru. Studium vhodného obsahu maleinanhydridu (MAH) na roubování PP se zabýval Jaehyuga Cha a James L. White [7]. Zjistili, že vhodná koncentrace MAH na modifikaci PP je 4 hm. %. Při studii vhodné koncentrace MMA (methylmethakrylátu) [21] došli také k hodnotě 4 hm. % jako ideální. Do této hodnoty vede zvyšování koncentrace monomeru k větší výtěžnosti roubování, která se následným zvyšováním koncentrace snižuje. Při obsahu monomeru 8 hm. % dochází k poklesu účinnosti roubování monomeru o 30 % oproti hodnotě v maximu, kdy je obsah 4 hm. %.

Jestliže monomery tvoří na hlavním polymerním řetězci dlouhé rouby, vzniká roubovaný kopolymer s fyzikálními vlastnostmi značně odlišnými oproti originálnímu polymeru. V případě kratších roubů (<5 jednotek) se fyzikální vlastnosti výsledného kopolymeru většinou moc nezmění, ovšem chemické vlastnosti se mohou změnit značně, čehož bývá pro některé modifikace využíváno. Roubování monomerů na PP bylo zkoumáno a popsáno v mnoha studiích. Bylo provedeno roubování za použití různých monomerů, jakými jsou například kyselina maleinová, itakonová, krotonová, jejich anhydridy a estery, kyselina akrylová, methakrylová, glycidylmethakrylát nebo vinylacetát [1].

### **2.1.3.1 Maleinanhydrid**

Jeden z nejstudovanějších monomerů na poli modifikování polyolefinů je maleinanhydrid (MAH). Proces modifikace je nejčastěji prováděn ve fázi taveniny v přítomnosti organických peroxidů v extrudérech nebo hnětičích a je známá řada patentů týkajících se těchto procesů. Úspěšně byla provedena modifikace polyolefinů maleinanhydridem v pevné fázi i v roztoku, ale metoda v tavenině je preferována díky její jednoduchosti a nízkým nákladům. Struktura takto modifikovaných polyolefinů je v literatuře často zcela spekulativní, založená na předpokládaném mechanismu roubování, než aby byla podložena analýzou reakcí a jejich produktů. Charakterizace produktu je obvykle provedena zjištěním množství naroubovaného monomeru titrací nebo FTIR spektroskopii (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) [4]. Na základě studií kinetiky a reakčních produktů je mechanismus funkcionalizace popsán na Obr. 5 [3].





**Obr. 5:** Schéma mechanismů roubování MAH [3]

Radikálově iniciované roubování je komplex reakcí obsahující jak požadované roubovací reakce, tak nežádoucí vedlejší reakce komplikující roubování. Na schématu výše jsou naznačeny dva konkurenční mechanismy roubování, které začínají vznikem makroradikálu (a). V prvním případě roubování probíhá po tom, co řetězec podstoupí  $\beta$ -štěpení (b), při němž na jednom novém konci vzniká radikál a na druhém dvojná vazba. Na oba tyto konce se může vázat MAH (d, e), ale reakce s dvojnou vazbou je v systému radikálově iniciovaného roubování méně pravděpodobná při typických podmínkách reaktivní extruze. Většího významu může tato reakce nabývat při experimentech v hnětiči během delších reakčních časů. V druhém případě se monomer váže přímo za vzniku rozvětveného makroradikálu (c). Jelikož  $\beta$ -štěpení je pro polypropylen primární reakcí, první zmíněný mechanismus je pravděpodobnější. Čím má

system vyšší teplotu, nižší tlak, nižší koncentraci a nižší míru homogenity MAH, tím je  $\beta$ -štěpení častější. Oba možné směry roubovací reakce mohou pokračovat propagací neboli růstem roubu (f) a následně terminují. Terminace probíhá převážně rekombinačně (g, h) reakcí s různými produkty iniciace.

V práci De Roover a spol. [22] bylo navrženo, že při podmínkách zpracování v tavenině veškeré roubování MAH probíhá na makroradikálech vzniklých při  $\beta$ -štěpení. V takovém případě by se rouby MAH vyskytovaly jen na koncích řetězců. Dále Roover a spol. navrhli [23], že podstatná část roubů je oligomerních s délkou 5 až 6 jednotek, což úspěšně demonstrovali oligomerací MAH v tavenině PP při 190 °C při podmínkách používaných při roubovacích experimentech. Později toto tvrzení potvrdili FTIR spektroskopickou analýzou komerčních polypropylenů modifikovaných maleinanhydridem (PP-g-MAH), kdy všechny obsahovaly především oligomerní rouby MAH. Zároveň konstatovali, že všechny studované vzorky obsahovaly značné množství nezreagovaného MAH i jeho homopolymeru. Tyto návrhy byly prozkoumány Heinenem a spol. [24], kteří pomocí NMR spektra dokázali, že bylo navázáno na koncích řetězců jen malé množství monomeru. Navíc zjistili, že hlavními místy navázání roubů jsou terciární uhlíky a že MAH je primárně distribuován jednotlivě podél řetězce.

Bettini a Agnelli [7] roubovali MAH na PP užitím reaktivní extruze a pozorovali, jak koncentrace iniciátoru ovlivňuje procento zreagovaného MAH i molekulovou hmotnost výsledného kopolymeru, zatímco změna koncentrace MAH ovlivňuje jen molekulovou hmotnost. Vyšší koncentrace iniciátoru zvýšila množství naroubovaného MAH a snížila molekulovou hmotnost. Nižší koncentrace monomeru způsobila pokles molekulové hmotnosti, což má za následek také pokles viskozity a vzrůst indexu toku (MFR). Naopak zvýšení jeho koncentrace znamenalo méně  $\beta$ -štěpení, protože se zvýšila dostupnost monomeru během formace makroradikálu. Tato závislost platí jen do určité meze rozpustnosti, kdy při daných reakčních podmínkách nadměrné množství MAH zapříčiní fázovou separaci a další zvyšování koncentrace monomeru nezmění množství naroubovaného MAH. Fázová separace nejen redukuje efektivní koncentraci monomeru a peroxidu pro roubování, ale také podporuje homopolymeraci monomeru. Věřící se, že homopolymery MAH zapříčiňují zbarvení produktu. MAH se roubuje na polypropylen s cílem zlepšit kompatibilitu s polárními polymery a zvýšit adhezi k anorganickým plnivům a kovům [4].

### **2.1.3.2 Kyselina akrylová**

O něco méně studovaným polárním monomerem používaným k modifikaci polyolefinů je kyselina akrylová. Akryláty se často homopolymerují souběžně s roubováním na polyolefiny při teplotách používaných na jejich zpracování. Bylo pozorováno zvyšování rychlosti roubování a konverze monomeru s rostoucí koncentrací kyseliny akrylové (KA). Navyšování koncentrace iniciátorů má stejné následky, ale zároveň snižuje molekulovou hmotnost. Rao a spol. [25] zjistili při roubování v tavenině, že se zvyšováním koncentrace monomeru se souběžně zvyšovala i rychlost roubování spolu s množstvím homopolymeru, ale klesala výtěžnost roubování a viskozita taveniny. V práci Flores-Gallardo et al. [26] zjistili závislost výtěžnosti roubování na koncentraci dikumylperoxidu (iniciátoru), ale také na technologickém způsobu dávkování. Vyšší konverze kyseliny akrylové byla získána po impregnaci polypropylenem DCP

spolu s KA v porovnání s přímým dávkováním do taveniny polypropylenu. Při hmotnostním zlomku AA 10 hm. % byla zjištěna největší konverze při 0,07 hm. % DCP.

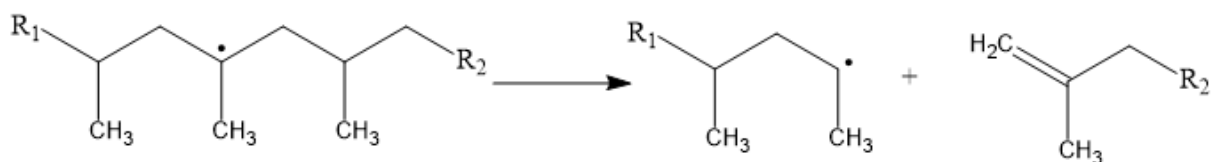
Mai a kolektiv [27] pozorovali rostoucí teplotu krystalizace a krystalinitu PP při zvýšení rychlosti roubování. Bylo předpokládáno, že rouby KA působí jako heterogenní nukleační činidlo, čímž urychlují krystalizaci. V obou pracích byl pozorován nárůst termické stability PP-g-KA (PP modifikovaného kys. akrylovou) oproti původnímu PP. Přidáním PP-g-KA do nemodifikovaného PP se dosáhlo zlepšení mechanických vlastností. Kyselinou akrylovou se modifikuje ze stejných důvodů jako MAH. Porovnáním mechanických vlastností kompozitních materiálů, ve kterých byl jako kompatibilizátor použit PP-g-MAH a PP-g-KA, bylo zjištěno, že při použití PP-g-MAH bylo dosaženo vyšší pevnosti při cca 4krát menším obsahu kompatibilizátoru než v případě PP-g-KA [28].

### 2.1.3.3 *Methylmethakrylát*

Cha et al. [21] detailně popsali roubování MMA (methylmethakrylátu) na PP v hnětiči i extrudéru. Bylo předpokládáno, že mezní polymerační teplota pro MMA je 220 °C, ale nebyly pozorovány změny ve výtěžnosti reakce při teplotách 190 °C, 210 °C, 230 °C a 250 °C. Bylo zjištěno, že množství homopolymerovaného MMA bylo nižší díky nízké koncentraci peroxidu a vysokým reakčním teplotám, než je běžné pro homopolymeraci. Jeho množství rostlo se zvyšující se koncentrací MMA, ale pokleslo se zvyšující se koncentrací peroxidu. Míra naroubovaného MMA v PP-g-MMA se zvyšovala jak s rostoucí koncentrací MMA, tak i peroxidu bez ohledu na jeho strukturu. Roubování MMA na PP bylo ovlivněno strukturou peroxidu. Výtěžnost roubování MMA na PP rostla v pořadí peroxidů DBP (dibenzoyl peroxid) < DTBPH < DTBHY. Co se množství navázaného monomeru týče, metoda v extrudéru byla asi o 17 % méně účinná. V hnětiči bylo dosaženo produktu s vyšší hodnotou viskozity než v extrudéru.

### 2.1.4 Vliv polypropylenu jako substrátu na radikálově iniciované roubování

Působením primárních a sekundárních radikálů dochází nejčastěji k odštěpení vodíku z terciárního PP řetězce, čímž vzniká makroradikál. Vzniklý makroradikál může reagovat s molekulou monomeru za vzniku rozvětveného makroradikálu nebo podléhá  $\beta$ -štěpení (viz Obr. 6), kdy se řetězec v místě terciárního radikálu rozštěpí na řetězec se sekundárním radikálem a řetězec s nenasycenou vazbou mezi uhlíky na jeho konci. Dva uvedené mechanismy reakcí makroradikálu si konkurují [1]. Při  $\beta$ -štěpení dochází tedy k degradaci PP řetězce, která má za následek snížení molekulové hmotnosti a přibližování polydisperzity k nejpravděpodobnější distribuci. Snížení molekulové hmotnosti znamená snížení viskozity taveniny polypropylenu, zvýšení indexu toku taveniny, a tím i jednodušší zpracovatelnost, ale má i zásadní vliv na konečné vlastnosti produktu.

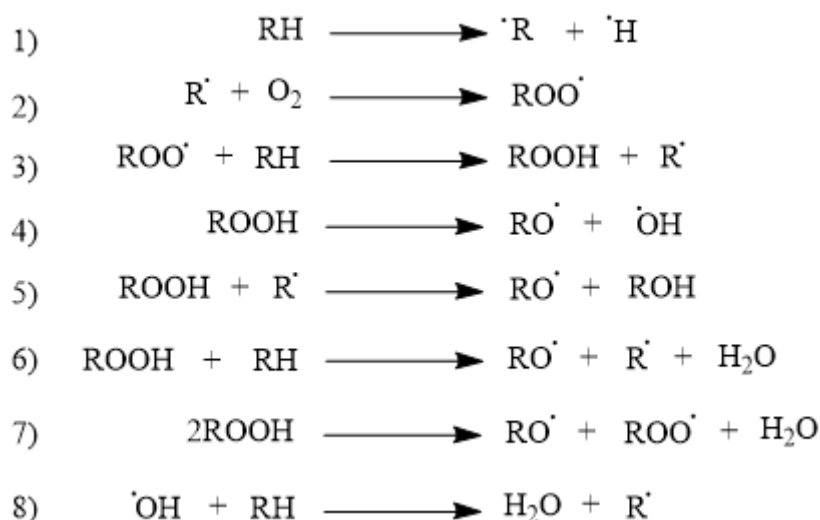


**Obr. 6:**  $\beta$ -štěpení makroradikálu izotaktického polypropylenu

S rostoucím množstvím použitého iniciátoru roste počet vznikajících makroradikálů, a tedy i pravděpodobnost  $\beta$ -štěpení.

Makroradikály PP upřednostňují  $\beta$ -štěpení kvůli charakteru reakce (rychlá, intramolekulární) oproti roubovací reakci. Monomery pak často reagují se sekundárními makroradikály a vážou se na konec polypropylenového řetězce místo podél jeho délky. Tento mechanismus lze kontrolovat použitím stabilizátorů. Důležitým komerčním využitím degradace PP je produkce polypropylenů s kontrolovanou reologií (CRPP) [29].

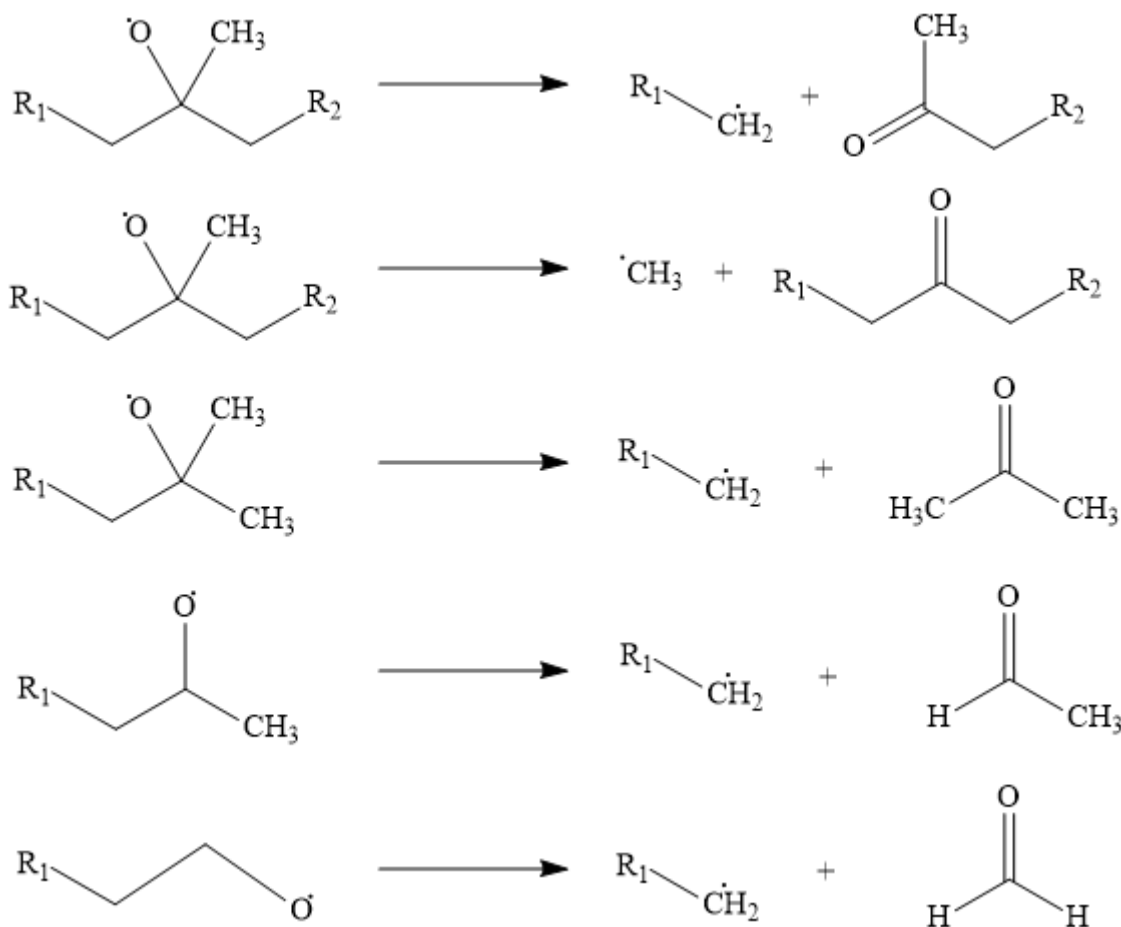
Polyolefiny mají díky jejich uhlovodíkové struktuře a nízké polaritě relativně slabou reaktivitu s kyselými a zásaditými reaktanty, ale jsou citlivé na oxidační a fotochemické reakce, jež jsou převážně založené na radikálových mechanismech. Abstrakce vodíku z polymerního řetězce (viz rovnice 1 na Obr. 7) může být zapříčiněna fyzikálními faktory jako ultrafialové a ionizující záření, teplo, ultrazvuk a mechanické zacházení, nebo chemickými faktory jako interakce s iniciátorem, atmosferickým kyslíkem nebo ozónem. Ovšem interakce s molekulárním kyslíkem za vzniku makroradikálu je za normálních podmínek nepravděpodobná, protože tato reakce je endotermní (enthalpie reakce je 126 – 189 kJ/mol). Pokud je v reakčním systému radikálově iniciovaného roubování přítomný kyslík, předpokládá se, že makroradikály vytvořené iniciací s ním velmi rychle reagují za vzniku peroxyradikálové skupiny na řetězci ( $\text{ROO}^\bullet$ ) (2). Tato peroxyradikálová skupina je schopna abstrahovat vodík z dalšího polymerního řetězce za vzniku hydroperoxidové skupiny (3).



**Obr. 7:** Možné oxidační reakce polypropylenů ( $\text{R}$ ) [30]

Hydroperoxy skupina na polymerním řetězci ( $\text{ROOH}$ ) je relativně citlivá na teplo i ultrafialové záření a homolyticky se štěpí, nebo reaguje s dalšími molekulami (4, 5, 6, 7). Produktem těchto reakcí je alkoxidový makroradikál ( $\text{RO}^\bullet$ ), který je hlavním zdrojem nízkomolekulárních látek vznikajících při jeho štěpení (Obr. 8). Mezi ně patří voda, aceton, acetaldehyd, formaldehyd, methan, ethan, propan, propylen, ethylen atd. Množství těchto látek je úměrné koncentraci vytvořených hydroperoxidů. Porovnáním analýzy oxidačních a degradačních produktů reakcí hydroperoxidu  $\text{ROOH}$  v inertní a oxidační atmosféře se ukázalo, že mají stejnou kvantitativní a kvalitativní kompozici v obou prostředích. Zhruba polovina

těchto produktů jsou nízkomolekulární těkavé látky a polovina produktů zůstává v pevné fázi ve formě hydroxidových a karbonylových skupin.



**Obr. 8:** Rovnice předpokládaných degradačních reakcí alkoxidového makroradikálu [31]

Nízkomolekulární produkty a funkční skupiny vzniklé působením atmosférického kyslíku při radikálově iniciovaném roubování polymerů jsou zodpovědné za změny v molekulové struktuře a celkové molekulové hmotnosti výsledného polymeru. Tyto změny mají za následek zhoršení mechanických vlastností (pevnost v tahu a ohybu, rázová houževnatost atd.) a fyzikálních charakteristik (lesk, barva atd.) výrobku [30] [31][32].

### 2.1.5 Vliv stabilizátorů

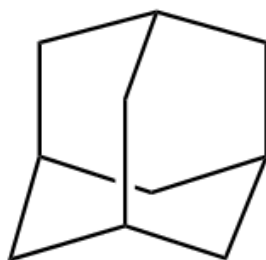
Reakce na Obr. 7 tvoří autooxidační cyklus polypropylenu. Srdcem tohoto cyklu je peroxidace makroradikálu polymeru (2), produkt této reakce abstrahuje vodík z jiného polymerního řetězce (3), což vede k vytvoření nového makroradikálu schopného znovu oxidovat. Abstrakcí vzniká také hydroperoxy skupina na původním řetězci, která je zásadním generátorem volných radikálů v systému (4, 5, 6, 7, 8) a nízkomolekulárních produktů (Obr. 8). Těmto reakcím se brání užitím stabilizátorů, respektive antioxidantů, jež interferují s oxidativními cykly. Antioxidanty se dělí na primární a sekundární. Primární účinkují vyřazením  $\text{ROO}^\bullet$  (donorové antioxidanty) a  $\text{R}^\bullet$  (akceptorové antioxidanty) radikálů z cyklu. Donorové (např. stericky bráněné fenoly) redukují  $\text{ROO}^\bullet$  na  $\text{ROOH}$ . Radikál vzniklý na jejich molekule musí být stabilní, aby neabstrahoval vodík ani nereagoval s kyslíkem. Akceptorové (např. chinony) oxidují  $\text{R}^\bullet$ .

radikál v stechiometrické reakci a jsou účinné jen při nedostatku kyslíku. Sekundární antioxidanty brání tvorbě volných radikálů nebo ji omezují (neradikálové rozkladače hydroperoxidů). Nejčastějším mechanismem je redukce hydroperoxidové skupiny na makromolekule na hydroxidovou, čehož je docíleno působením fosfitů, které se současně oxidují na fosfáty [1][33][34].

Nejsilnější působení oxidační degradace polymerů nastává při procesech využívajících vysokých teplot a zvýšeného mechanického namáhání (např. extruze, injekční vstřikování, hnětení). Odolnost vůči oxidaci se u různých typů polymerů liší v závislosti na jejich chemické struktuře a fyzikálním stavu, proto jsou vyžadovány různé stupně stabilizace. Mezi termoplasty polyolefiny dominují ve spotřebě antioxidantů [35].

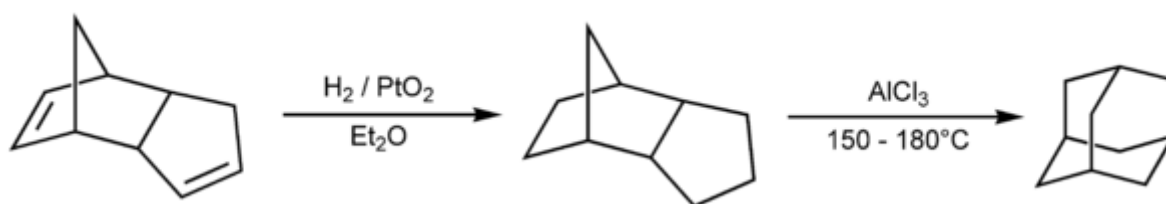
## 2.2 Adamantan

V roce 1933 byl adamantan (z řeckého slova pro diamant) poprvé izolován z Hodonínské ropy. Adamantan se systematickým názvem tricyklo[3.3.1.1]dekan má jedinečnou symetrickou strukturu téměř bez vnitřního pnutí. Jeho pevná, klecovitá struktura zamezuje jakékoli relaxaci. Bylo zjištěno, že adamantan krystalizuje do pravidelných FCC (face centered cubic) krystalů, což je velmi vzácné na organickou sloučeninu. Má nejvyšší teplotu tání mezi uhlovodíky, 269 °C, ale sublimuje snadno už za pokojové teploty a atmosférického tlaku [36].



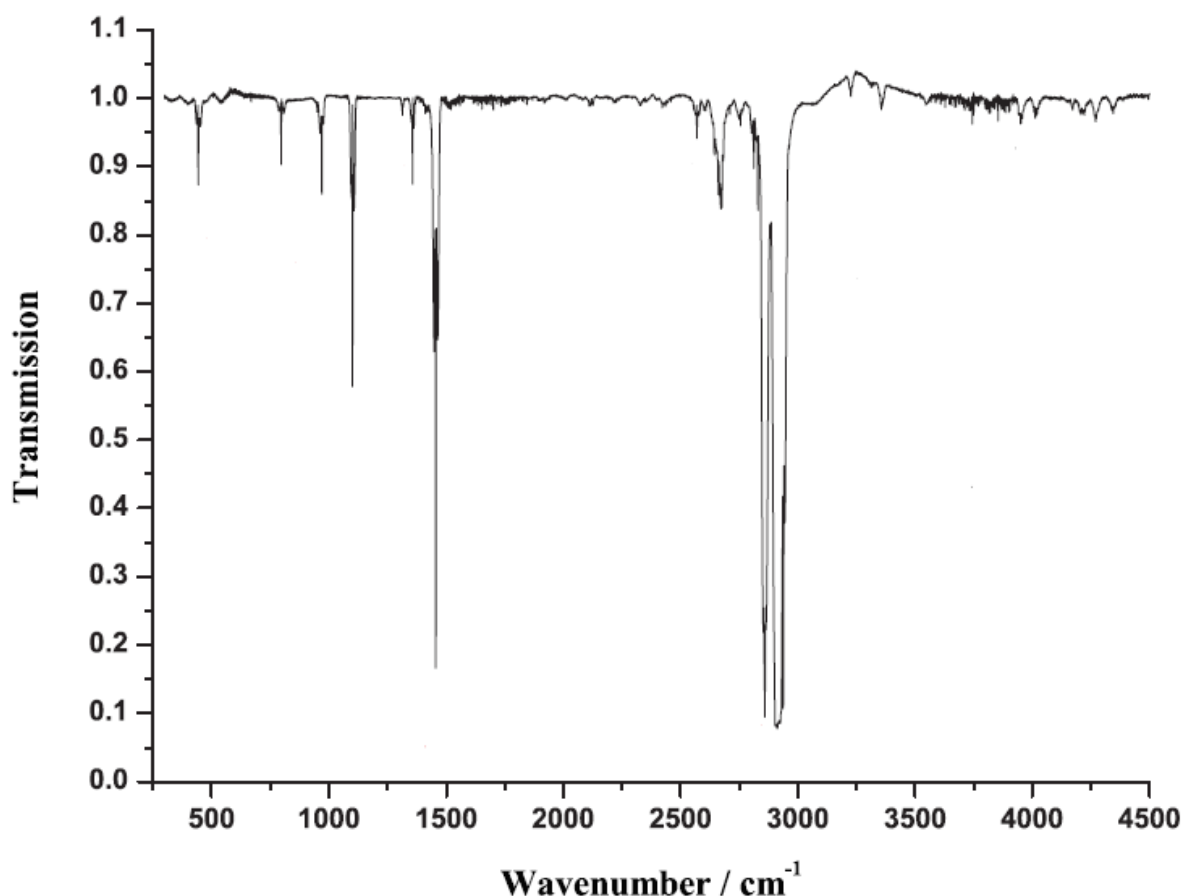
**Obr. 9:** *Struktura adamantanu*

V ropě se nachází také látky obsahující 2 a více propojených molekul adamantanu. Skupině uhlovodíků strukturně odvozených od diamantu se říká diamondoidy díky faktu, že jsou jeho přírodními prekurzory. Diamondoidy však nebyly vystaveny takovým tlakům a teplotám potřebným ke vzniku diamantové struktury. Diamant jako nejtvrdší přírodní materiál přitahuje velkou pozornost ke zkoumání jeho struktury a snaha ji napodobit vedla k rozsáhlé studii syntézy diamondoidů. Od roku 1956 se stal díky nově vyvinuté metodě syntézy adamantanu hydrogenací a následným přeskupením dicyklopentadienu (*Obr. 10: Schéma výroby adamantanu z dicyklopentadienu*) mnohem dostupnější, což prudce zvýšilo zájem o adamantan a jeho deriváty [37].



**Obr. 10:** *Schéma výroby adamantanu z dicyklopentadienu [37]*

Adamantan je vysoce symetrický a nemá žádný permanentní dipól v základním vibračním stavu. Ze 72 fundamentálních vibračních přechodů je jen 11 aktivních při měření infračervenou spektroskopií (IR). Pirali a spol. provedli IR skeny adamantanu s vysokým rozlišením a studovali rotační substrukturu vibračních přechodů. Zveřejnili IR spektrum s nízkým rozlišením získaného měřením plynného adamantanu za nízkých tlaků (Obr. 11) [38].



**Obr. 11:** *Infračervené spektrum adamantanu [38]*

Brzy po objevení úspěšné metody syntézy se zkoumalo využití adamantanu pro nanokompozity, a to díky jeho schopnosti zvyšovat tuhost materiálu. V porovnání s jinými běžnými anorganickými plnivými (např. silika, jíl, ZnO) se diamondoidy potenciálně snadněji dispergují v organických polymerech. Shandiz a spol. studovali mechanické a morfologické chování nanokompozitu polypropylenu s adamantanem. Při zvýšení hmotnostního zlomku plniva z 0 na 0,5 hm. % se modul pružnosti zvýšil o 17,4 %, ale další zvýšení na 2 hm. % mělo za následek značný pokles modulu pružnosti, který byl nejspíše způsoben agregací adamantanu v matici polypropylenu [39].

### 2.2.1 Deriváty adamantanu

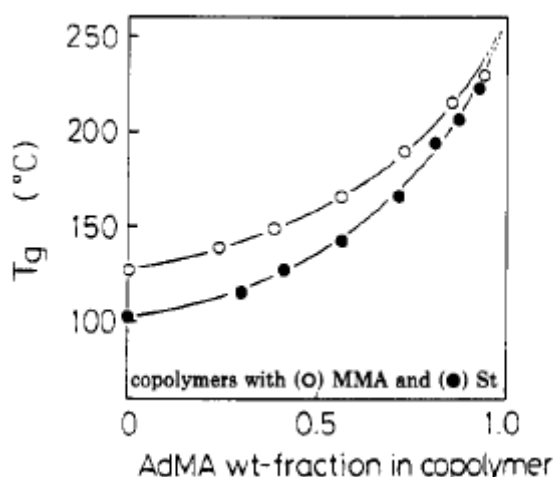
V roce 1964 byla zjištěna antivirální aktivita 1-adamantylaminu vůči chřipkovému viru A a později i vůči viru Rubella. Tato látka, později známá jako lék amantadin, zapříčinila vznik lékařské chemie derivátů adamantanu. Žádná jiná molekula uhlovodíku neměla takový úspěch ve vylepšování biologické aktivity farmaceutik jako právě adamantan, jenž byl použit

k modifikaci např. hypoglykemických sulfonylmočovín, anabolických steroidů a nukleosidů. Modifikace molekulou adamantanu zlepšují lipofilitu, stabilitu farmaceutik a zároveň jejich farmakokinetiku. Vidina potenciálu jedinečných vlastností adamantanu podnítila studium různých metod účinné a selektivní funkcionalizace diamondoidů. Snahy vedly k vzniku mnoha molekul s velkým potenciálem k aplikacím v biologii, polymerní chemii, molekulární elektronice, molekulární mechanice a katalýze reakcí [40][41].

Adamantan je velmi termodynamicky stabilní, objemný, rigidní a má neobvyklý efekt na chování polymerů. Molekula adamantanu navázaná v řetězci polymeru nebo naroubovaná na hlavní řetězec značně mění fyzikální a chemické vlastnosti [42]. Příklady těchto změn jsou: zvýšení teploty skelného přechodu, snížení krystalinity a snížení mobility řetězců. Je známo, že přítomnost objemné skupiny na řetězcích polymeru má takovéto efekty, ale v případě adamantanu je posun teploty skelného přechodu znatelný. Objemné a neohebné substituenty totiž vedou ke sterickým omezením bránícím v pohybu lokálním segmentům polymerů [42][43][44].

### 2.2.1.1 Adamantylakryláty

Matsumoto a kolektiv [45] provedli radikálovou polymeraci 1-adamantylmethakrylátu (AdMA) a 3,5-dimethyl-1-adamantylmethakrylátu (DMAAdMA). Přítomnost adamantanové molekuly výrazně zvýšila rychlost polymerace a molekulovou hmotnost výsledného polymeru v porovnání s ostatními typy methakrylátových monomerů (např. methyl, *tert*-butyl a cyklohexyl esterů). Dodali, že se při polymeraci značně snížila míra terminačních procesů v systému, což vedlo k zvýšení koncentrace propagujících polymerních radikálů. To potvrdili ESR (elektronová paramagnetická resonance) spektrem propagujícího makroradikálu a titrací byla stanovena jejich koncentrace na  $10^{-6}$  mol/l.



**Obr. 12:** Graf závislosti teploty skelného přechodu kopolymerů MMA s AdMA a styrenu s AdMA na hmotnostním zlomku AdMA [45]

Dále zaznamenali extrémně vysokou teplotu skelného přechodu ( $T_g$ ) u polymerů obsahujících adamantyl. DSC (diferenční skenovací kalorimetrie) měření poly(AdMA) neukázalo pod teplotou dekompozice žádný skelný přechod. Aby byla potvrzena takto vysoká hodnota  $T_g$ , byly připraveny kopolymery s MMA nebo se styrenem. V případě obou



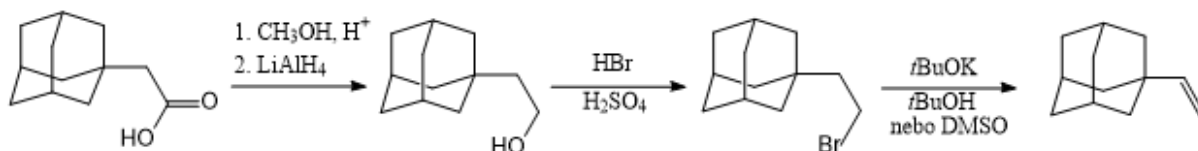
kopolymerů vyšší podíl AdMA zapříčinil vyšší hodnotu  $T_g$  (Obr. 12). Extrapolací závislosti  $T_g$  na hmotnostním zlomku AdMA byla potvrzena  $T_g$  homopolymeru AdMA nad teplotou jeho dekompozice. Co se týče poly(DMAAdMA), byl tento přechod stanoven na 194 °C.

Z termogravimetrických stanovení v atmosféře dusíku bylo zjištěno, že teplota dekompozice těchto polymerů je navzdory počtu terciárních uhlíků podobná jako u PMMA. Porovnáním polymerů poly(AdMA), poly(DMAAdMA) a PMMA (polymethylmethakrylát) vytvořených při stejných polymeračních podmínkách byl pozorován rozdíl v takticitě, kde na rozdíl od PMMA byly ostatní dva polymery převážně syndiotaktické. Jako vysvětlení se nabízí sterické bránění adamantylové struktury. Stejná takticita poly(AdMA) a poly(DMAAdMA) naznačuje, že methylové skupiny neovlivnily průběh propagace [45].

Havva Yagci Acar [42] syntetizoval a polymeroval 1-admantylmethakrylát (AdMMA) a 4-(1-admantyl)fenylmethakrylát (AdPMA). Tyto homopolymery vykazovaly výrazně vyšší teplotu skelného přechodu (poly(AdMMA) 201 °C, poly(AdPMA) 253 °C) a stejnou syndiotakticitu a atakticitu v porovnání s PMMA, takže zvýšení  $T_g$  zde není předmětem takticity.

### 2.2.1.2 1-vinyladamantan

Až do nedávna nebyla vynalezena žádná účinná metoda výroby 1-vinyladamantanu. Andrey A. Fokin a spol. navrhli dvě nové metody jeho výroby. Druhý postup, který vykazoval vyšší výtěžnost (90 %), je na Obr. 13. Ten začíná z kyseliny adamantyl-1-acetonové, která se následně redukuje na alkohol. Hydroxy skupina se 45% kyselinou bromovodíkovou v přítomnosti kyseliny sírové zamění za atom bromu. Tyto tři kroky probíhají kvantitativně bez ztrát. Nadcházející dehydrobromace vykazovala výtěžnost 90 %.



**Obr. 13:** Schéma výroby 1-vinyladamantanu [46]

V literatuře je velmi málo zmínek o vlastnostech 1-vinyladamantanu. Některé jeho předpokládané fyzikální charakteristiky byly vypočítány v programu EPISuite<sup>TM</sup>.

**Tab. 3:** Tabulka fyzikálních vlastností 1-vinyladamantanu vypočítaných pomocí programu EPISuite<sup>TM</sup> [47]

Vlastnost	Hodnota
Molekulová hmotnost	162,271
Teplota varu	199,97 °C
Teplota tání	11,57 °C

V. G. Zaikin a kolektiv se zabývali studií hmotnostní spektrometrie alkenyladamantanů, včetně 1-vinyladamantanu. Byla zjištěna nízká četnost odštěpení alkenyl radikálu z  $M^+$  iontu

za vzniku adamantyl kationtu. Přítomnost dvojné vazby v  $\alpha$  a  $\beta$  pozici alkenylu brání rozpadu vazby s adamantylem. V případě alkyladamantanů je rozpad adamantyl-alkyl vazby velmi energeticky výhodný proces. Stabilita molekulárního iontu alkenyladamantanů je několikrát vyšší než korespondujícího  $M^+$  iontu, konkrétně u 1-vinyladamantanu je stabilnější o 11,9 %. Získané výsledky z této práce dokazují možnost použití hmotnostní spektrometrie ke zjištění struktury alkenyladamantanů [46].

Bylo zjištěno, že thioley diamondoidů mohou tvořit monovrstvy na površích kovů. Takto získaný materiál může být použit na výrobu monochromatických fotokatod, protože kopíruje negativní elektronovou afinitu přírodního diamantu a navíc má mnohem vyšší kvantovou výtěžnost. Nenasycené funkční skupiny jsou často používány pro depozici organických molekul na polovodičové povrchy, takže 1-vinyladamantan a další nenasycené deriváty diamondoidů se staly důležitým předmětem ve výzkumu nanoelektroniky [48].

Diamondoidy mají velký potenciál v oblasti technologie fotorezistorů, protože mají velkou odolnost proti leptání a zároveň jsou transparentní pro UV záření. Tímto využitím se zabýval Robello [49], který úspěšně polymeroval vícero monomerů obsahujících adamantylovou strukturu a sledoval jejich optické vlastnosti, včetně poly(1-vinyladamantanu). Syntetizované polymery byly bezbarvé s nízkou molekulovou hmotností a měly značně vyšší refrakční indexy než PMMA, avšak stejné disperzní mohutnosti. Poly(1-vinyladamantan) vykazoval nejvyšší refrakční index mezi studovanými polymery.

## 2.3 Reaktivní extruze

Atraktivním technologickým provedením reaktivní modifikace polymerů je reaktivní extruze, kdy je v extrudéru syntetizován kopolymer ve fázi taveniny. Výhodami této techniky je absence rozpouštědla, jednoduchá izolace produktu, krátké reakční časy, kontinuální proces a cena. Nevýhodami je nutnost kvalitní homogenizace reaktantů a vyšší reakční teploty potřebné ke vzniku taveniny [50].

### 2.3.1 Faktory ovlivňující výtěžnost roubování

Jedním z nejdůležitějších faktorů je efektivní homogenizace monomeru s iniciátorem a polymerním substrátem. Míra homogenizace determinuje lokální koncentraci reaktantů a má na ní vliv geometrie šroubu, reakční teplota, tlak, reologické vlastnosti polymerní taveniny, rozpustnost iniciátoru a monomeru v polymerní tavenině a samozřejmě celkový čas věnovaný homogenizaci. Při vyšší teplotě má tavenina polymeru nižší viskozitu, navíc vyšší teplota obecně znamená lepší rozpustnost reaktantů, což zjednodušuje jejich promísení. Na druhou stranu čím vyšší je teplota, tím se zvyšuje míra degradace polymeru, snižuje poločas rozpadu iniciátoru a mění se rychlost a specifita reakcí v systému. Úpravou tlaku lze také dojít k lepší rozpustnosti monomeru a iniciátoru v polymerní tavenině, ale tento zásah také může vést k degradaci polymeru. Co se týče polymeru, důležitými parametry při určování podmínek procesu je i jeho molekulová hmotnost a její distribuce. Reakční čas je důležitý ve vztahu k poločasu rozpadu iniciátoru a lze jej ovlivnit rychlostí šroubu, jeho geometrií nebo délkou extrudéru (poměrem  $L/D$ ) [4].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité materiály

##### *Polymer*

##### **Polypropylen**

Polymerní fluff s MFR (230 °C; 2,16 kg)  $\approx$  0,5 g/10 min, používaný na výrobu PP MOSTEN GB 504 s MFR (230 °C; 2,16 kg) = 4 g/10 min.

Výrobce: Unipetrol RPA

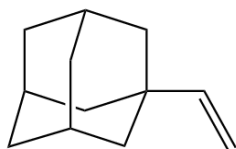
##### *Monomer*

##### **1-vinyladamantan**

Vyrobeno na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně doc. Ing. Josefem Krajčovičem, Ph.D.

CAS: 6600-42-6

$M_w = 162,3$  g/mol



##### *Iniciátor*

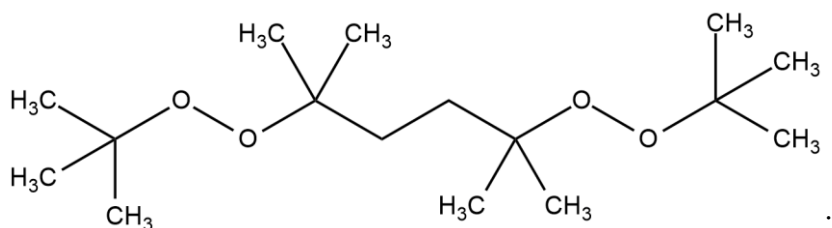
##### **Trigonox 101**

2,5-dimethyl-2,5-bis(*tert*-butylperoxy)hexanu

Výrobce: Unipetrol RPA

CAS: 78-63-7

$M_w = 290,4$  g/mol



##### *Aditiva*

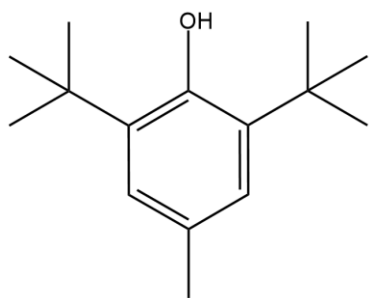
##### **Ionol**

2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenol, butylhydroxytoluen

Výrobce: Ciba-Geigy AG

CAS: 128-37-0

$M_w = 220,18$  g/mol



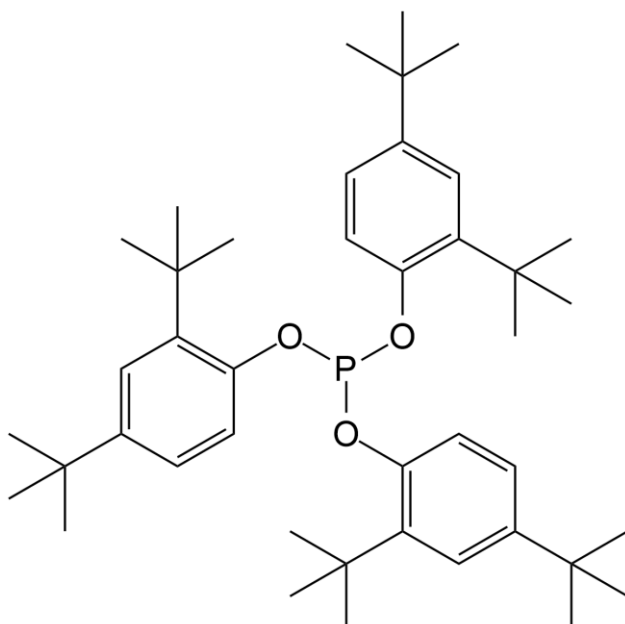
### **IrgaFos 168**

tris(2,4-di-*terc*-butylfenyl)fosfit

Výrobce: Ciba-Geigy AG

CAS: 31570-04-4

$M_w = 646,9 \text{ g/mol}$



*Další chemikálie*

**Aceton**

**Parafinový olej**

### **3.2 Použité přístroje**

Mixér Plasti-Corder Brabender 50 ml

Mechanický lis na přípravu fólií Fontijne Holland

Zařízení pro zkoušku pevnosti v tahu Instron 3366

Zařízení pro zkoušku vrubové houževnatosti Zwick HIT25P

Chromatograf Agilen 6890 s detektorem MSD 5973

Zařízení pro měření indexu toku Dynisco LMI5000

FTIR TA Instruments

Analytické váhy

### 3.3 Metody přípravy studovaných vzorků

#### 3.3.1 Příprav vzorků reaktivním zpracováním polypropylenu

##### 3.3.1.1 Metoda přípravy 1. série vzorků

Pro každý vzorek zvlášť byla v 1. sérii nejdříve připravena impregnační směs. Do 50ml kádinky bylo naváženo na analytických vahách určené množství Ionolu, Irgafosu 168 a vinyladamantanu (VA). Tyto navážky byly následně rozpuštěny beze zbytku ve 20 ml acetonu. Výsledný roztok byl za intenzivního míchání vmísen do 50 g polypropylenu v plastovém kelímku. Naimpregnovaný PP byl ponechán v sušárně volně při 30 °C po dobu 24 h. Sušení probíhalo za nízké teploty vzhledem k podezření, že je monomer těkavý. Složení jednotlivých vzorků je uvedeno v Tab. 1. Z této směsi bylo pro hnětení odváženo 45 g. Iniciátor byl odměřen rovnou do injekční stříkačky, odkud byl dávkován přímo do reakční komory. Navážky Trigonoxu 101 (T 101) byly určeny na 2 hm. % a 4 hm. % polymeru. Pro tuto sérii tak bylo navrženo na základě disertační práce Modifikace polypropylenu maleinanhydridem Ing. Pavla Koláře, kde při těchto koncentracích bylo dosaženo nejvyšší výtěžnosti roubování. Množství monomeru bylo určeno poměrově na 1 : 2 vůči iniciátoru. Jelikož byl iniciátor vkládán až po odvážení 45 g impregnovaného PP, byly navážky iniciátoru poměrově přepočítány. Navážky jednotlivých reaktantů jsou uvedeny v Tab. 4.

**Tab. 4:** Navážky jednotlivých reaktantů pro přípravu 1. série vzorků, kde  $w(VA)$  je hmotnostní zlomek vinyladamantanu

Vzorek	PP [g]	IrgaFos 168 [g]	Ionol [g]	VA [g]	$w(VA)$ [%]	T101 [g]	$w(T101)$ [%]
Blank0	50	0,05	0,05	-	-	-	-
Blank1-1	50	0,05	0,05	-	-	0,9	2
Blank1-2	50	0,05	0,05	-	-	1,8	4
PP VA1-1	50	0,05	0,05	0,5	1	0,9	2
PP VA1-2	50	0,05	0,05	1	2	1,8	4

Reakční komora hnětiče Brabender byla vyhřátá na 195 °C a jeho otáčky byly nastaveny na 40/min. Z připravené směsi zbavené acetonu se odvážilo 45 g a kvantitativně převedlo do reakční komory. Po zplastifikování polymeru (5 min) bylo do komory přidáno odpovídající množství iniciátoru. Od tohoto momentu byla stanovena reakční doba 10 min. Po uplynutí byly vypnuty otáčky a komora byla otevřena. Výsledný produkt byl okamžitě vyjmut z reakční komory a předlisován na další zpracování. Během měření probíhalo měření kroutícího momentu.

##### 3.3.1.2 Metoda přípravy 2. série vzorků

Impregnační směs v této sérii obsahovala jen daná množství stabilizátorů Ionolu a Irgafosu 168. Tato množství byla navážena na analytických vahách do 50 ml kádinky, kde byla beze zbytku

rozpuštěna v 20 ml acetonu. Poté byl roztok za intenzivního míchání vmísen do 50 g polypropylenu, aby bylo dosaženo homogenní stabilizace, a následně ponechána sušit volně za laboratorní teploty po dobu 48 hod. Byly připraveny dva zásobní roztoky, kde byl monomer a iniciátor zvlášť smíchán v hmotnostním poměru 1 : 1 s parafinovým olejem do připravených 50ml kádinek. Z obou těchto roztoků bylo zvlášť navažováno a dávkováno dané množství reaktantů ve dvou různých injekčních stříkačkách přímo do reakční komory. Přesné navážky jednotlivých složek jsou uvedeny v Tab. 5.

**Tab. 5:** Navážky jednotlivých reaktantů pro přípravu 2. série vzorků, kde  $w(VA)$  je hmotnostní zlomek vinyladamantanu

Vzorek	PP [g]	IrgaFos 168 [g]	Ionol [g]	VA [g]	$w(VA)$ [hm%]	T 101 [g]
Blank2	50	0,05	0,05	0	0	0,1
PP VA2-1	50	0,05	0,05	0,37	0,75	0,1
PP VA2-2	50	0,05	0,05	0,47	0,94	0,1
PP VA2-3	50	0,05	0,05	0,70	1,40	0,1
PP VA2-4	50	0,05	0,05	1,12	2,24	0,1

Množství monomeru a iniciátoru zde byly oproti 1. sérii pozměněny na základě konzultace s pracovníkem firmy Silon s.r.o Planá nad Lužnicí. Bylo určeno, že množství iniciátoru bude v rozsahu 5 – 15 mol % monomeru. Je třeba poznamenat, že 1-vinyladamantanu bylo k dispozici jen omezené množství. Vzhledem k možnosti porovnávat všechny vzorky s jedním slepým vzorkem (Blank2), bylo rozhodnuto, že koncentrace iniciátoru bude konstantní a koncentrace monomeru se bude měnit tak, aby byl pokryt zmíněný rozsah 5 – 15 mol. %. Koncentrace iniciátoru byla stanovena podle dostupných odborných publikací s přihlédnutím k dostupnému množství monomeru.

*Příklad výpočtu navážky VA vzorku PP VA2-1 při použití 0,1 g Trigonoxu 101:*

$$\frac{n_{T101}}{0,15} = n_{VA}$$

$$m_{VA} = n_{VA} \cdot M_{VA} = \frac{n_{T101}}{0,15} \cdot M_{VA} = \frac{m_{T101}}{M_{T101} \cdot 0,15} \cdot M_{VA} = \frac{0,1}{290,4 \cdot 0,15} \cdot 162,3 = 0,373 \text{ g}$$

Reakční komora hnětiče Brabender byla vyhřáta na 185 °C. Reakční teplota byla snížena vzhledem k výsledkům první série, podezření na těkavost VA a možnosti porovnání výsledků se souběžně probíhající prací Bc. Ondřeje Horkela věnující se stejné metodě modifikace s polyetylenem jako substrátem. Z připravené směsi zbavené acetonu se odvážilo 45 g a kvantitativně převedlo do reakční komory. Po zplastifikování polymeru, které si v této sérii díky snížené teplotě vyžádalo více času (10 min), bylo do komory přidáno odpovídající množství iniciátoru a monomeru ve dvou různých injekčních stříkačkách. Od tohoto momentu byla stanovena reakční doba 5 min. Při zvolené reakční teplotě byl vypočítán poločas rozpadu

iniciátoru 14,2 s. Během 5 min iniciátor projde zhruba 21 poločasy rozpadu při reakční teplotě, takže jen velmi malé množství zůstane nerozloženo. Po uplynutí byly vypnuty otáčky a komora byla otevřena. Výsledný produkt byl okamžitě vyjmut z reakční komory a předlisován na další zpracování. Během hnětení probíhalo měření kroutícího momentu.

### **3.3.2 Příprava těles na analytické zkoušky**

Předlisované vzorky byly ve vyhřívaném lisu přetaveny na destičky, ze kterých byly připraveny tělíska na tahovou zkoušku a zkoušku vrubové houževnatosti. Do formy na přípravu destičky s tloušťkou 1 mm bylo naváženo 10 g vzorku a na destičku tloušťky 4 mm bylo naváženo 25 g. Vzorek ve zkompletované formě byl vložen do lisu vyhřátého na 200 °C, lehce přitlačen lisem a po dobu 5 min prohříván. Dále byla forma se vzorkem dolisována potřebnou silou a ponechána přitlačena lisem po dobu 2 min. Pak byla předělána a lehce přitlačena do nevyhřívaného lisu a 2 min chlazená. Vzorek byl vyjmut z formy, která byla následně vyčištěna. Z takto připravených destiček byla vyřezána testovaná tělíska podle příslušných norem: ČSN EN ISO 527-1 pro tahovou zkoušku a ČSN 64 0612 pro zkoušku vrubové houževnatosti.

Ze zbylých destiček tloušťky 1 mm byly vystříhány malé obdélníčky zhruba 30 × 15 mm na měření FTIR spekter. Veškeré zbytky obou destiček byly nastříhány a použity na měření indexu toku taveniny.

## **3.4 Analytické metody**

### **3.4.1 Tahová zkouška**

Tato zkouška byla provedena na zařízení Instron 3366 a byla sledována tažnost a pevnost vzorků. Testování proběhlo dle normy ČSN EN ISO 527-1 na tělískách polovičního typu 5B (ČSN ½). Rychlost odtahu byl nastavena na hodnotu 50 mm/min, předběžné zatížení na 1 N a byla použita 10 kN hlava. Měření probíhalo do úplného přetržení vzorku.

### **3.4.2 Zkouška vrubové houževnatosti**

Tělesa vyřezaná pro tuto zkoušku měla rozměry 6 × 4 × 50 mm s vrubem U šířky 0,8 mm do hloubky 1,3 mm. Bylo měřeno dle staré normy ČSN 64 0612 metodou dle Charpyho na přístroji ZWICK 5102.

### **3.4.3 Měření indexu toku taveniny**

Index toku (MFR) byl měřen na přístroji Dynisco LMI5000. Měření probíhalo při 230 °C a zátěži 2,16 kg. Ve vyhřátém válci bylo 5 g vzorku prohříváno 5 min. Každý vzorek byl měřen dvakrát a při každém měření byly odebrány 3 odřezky. Interval odřezů se měnil v rozmezí 15 – 30 s, podle viskozity daného vzorku.

### **3.4.4 FTIR spektrometrie vzorků a monomeru**

Vzorky byly analyzovány pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR). Nastříhané fólie vzorků s tloušťkou 1 mm byly měřeny v režimu na průchod ve střední infračervené oblasti (MIR). Počet skenů byl nastaven na 32 s rozlišením 4 cm<sup>-1</sup>. Monomer

(vinyladamantan) je za laboratorní teploty v kapalném skupenství, byl měřen na průchod mezi dvěma KBr destičkami.

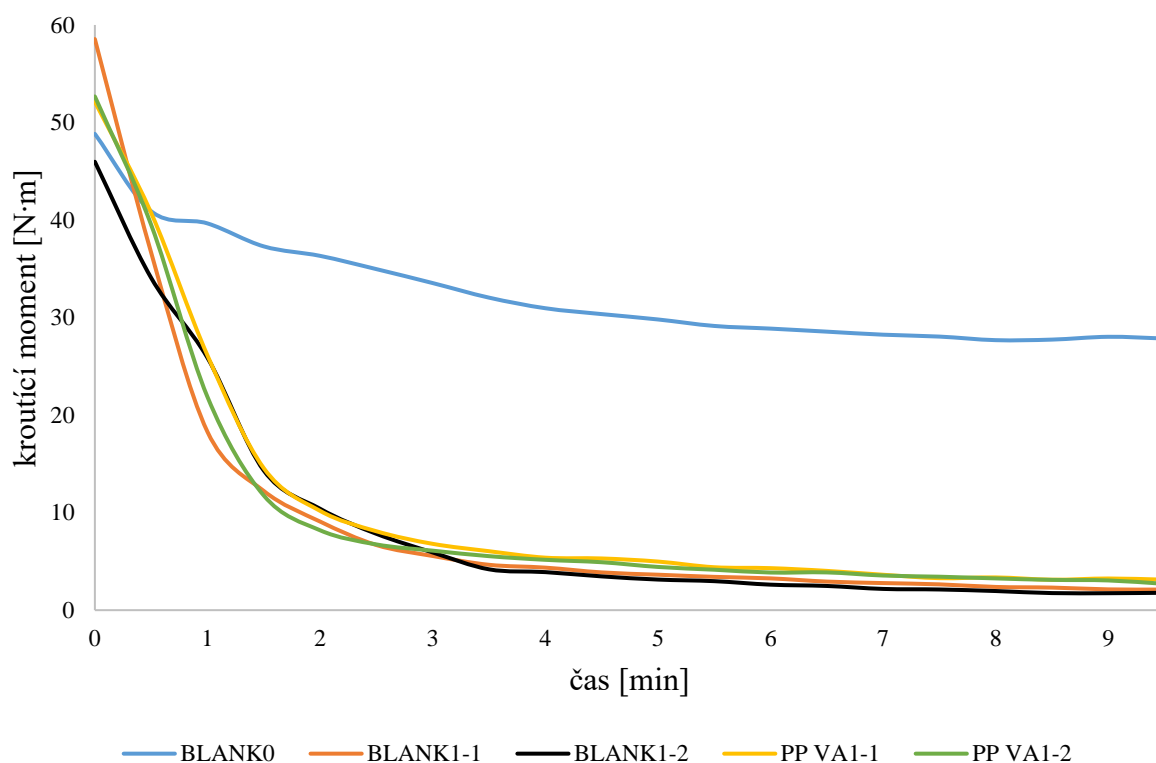


## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Vyhodnocení krouťicího momentu

Jedním z mála způsobů, jak sledovat reakce probíhající v tavenině při roubovacím procesu v hnětiči, je měření krouťicího momentu (točivého momentu). V případě metody radikálově iniciovaného roubování je typickou reakcí pro polypropylen  $\beta$ -štěpení. Pokud dochází k degradaci  $\beta$ -štěpením, je jeho následkem snížení molekulové hmotnosti polymeru, a tedy pokles viskozity taveniny. To se projeví poklesem krouťicího momentu, jelikož je třeba méně síly na otáčení hnětáků. Pokud je ovšem v reakčním systému přítomen monomer schopný navázání na makroradikál vytvořený v iniciaci, může se tak stát a makroradikál nebude podléhat  $\beta$ -štěpení. Vhodný monomer tedy konkuruje degradaci polypropylenu a potlačuje pokles krouťicího momentu. Pro lepší čitelnost byly do grafu vyneseny průměry hodnot krouťicích momentů za 30 sekund hnětení.

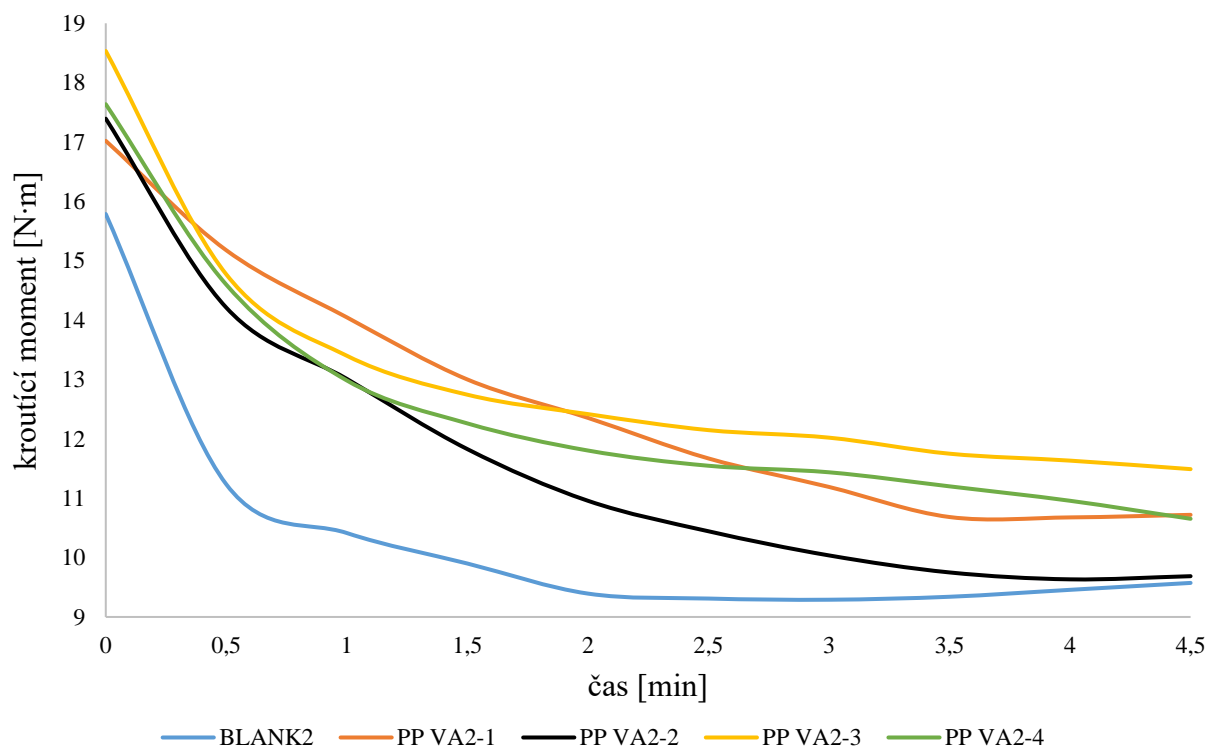
Na Graf 1 lze vidět graf naměřených krouťicích momentů při hnětení první série vzorků. Lze vidět, že v případě BLANK0 byl pokles oproti ostatním vzorkům minimální. Důvodem je absence iniciátoru. Ostatní vzorky zdegradovaly rychle během prvních zhruba 3 min, což bylo způsobeno velkým obsahem iniciátoru. Ten generoval v krátkém čase příliš mnoho primárních radikálů, které způsobily vznik velkého množství makroradikálů. Jelikož u většiny nebyl přítomný monomer, podléhaly řetězce  $\beta$ -štěpení. Velké množství radikálů mohlo také zapříčinit větší míru oxidačních reakcí a celou řadu dalších vedlejších reakcí (viz kapitola 2.1.4).



**Graf 1:** Graf závislosti krouťicího momentu na čase při hnětení 1. série vzorků

Složení Blank1-1 a Blank1-2 bylo stanoveno tak, aby byla možná porovnatelnost obou vzorků obsahujících VA. Lineární oblasti (4,5 – 10 min) u vzorků obsahujících iniciátor byly proloženy přímkou. Porovnáním jejich průsečíků s osou y bylo zjištěno, že u přímek závislostí vzorků Blank1-1 (5,4 N·m) a Blank1-2 (4,8 N·m) odpovídaly průsečíky nižším kroutícím momentům, než v případě vzorků s monomerem PP VA1-1 (7,0 N·m) a PP VA1-2 (6,4 N·m). Pokud od průsečíků vzorků s VA odečteme průsečíky odpovídajících blanků, získáme nárůsty kroutivých momentů pravděpodobně způsobené přítomností monomeru. U PP VA1-1 i PP VA1-2 narostl kroutivý moment o 1,6 N·m oproti daným blankům. Lze tedy předpokládat, že se určitá část VA naroubovala, a konkurovala tak  $\beta$ -štěpení. Na druhou stranu takto malé změny mohly způsobeny i značnými výkyvy kroutících momentů, kvůli nimž bylo nutné hodnoty zprůměrovat, aby byly závislosti čitelné.

Složení vzorků s VA 2. série si byla podobnější než v 1. sérii, navíc se v ní oproti 1. sérii dával monomer a iniciátor společně s parafinovým olejem. Kvůli metodě dávkování bylo s rostoucím množstvím monomeru přidáváno i více oleje. Ten taktéž ovlivňuje viskozitu, a může tak částečně kompenzovat pokles  $\beta$ -štěpení způsobený přítomností monomeru.



**Graf 2:** Graf závislosti kroutivého momentu na čase při hnětení 2. série. Všechny vzorky obsahovaly stejnou koncentraci iniciátoru a PP VA2-1 až PP VA2-4 obsahovaly rostoucí množství VA

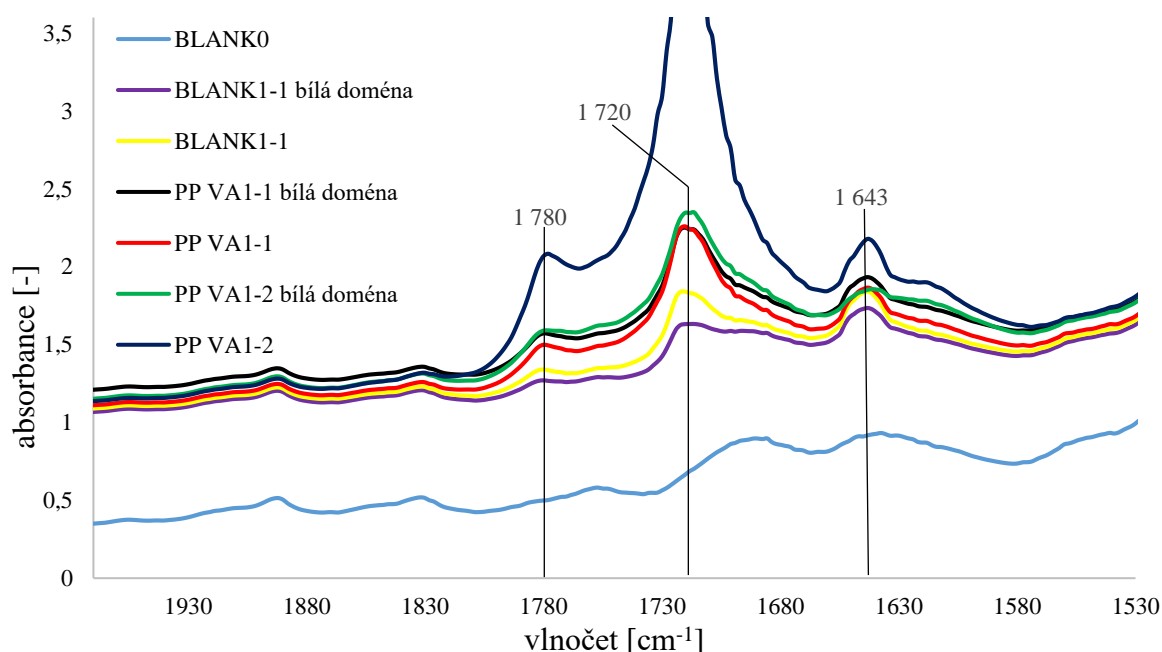
Na Graf 2 lze pozorovat závislosti kroutících momentů na reakčním čase při hnětení 2. série. Všechny vzorky obsahující monomer mají oproti Blank2 vyšší obsah parafinového oleje, který zlepšuje zpracovatelnost. Navzdory tomu se jejich závislosti pohybují v oblastech vyšších kroutících momentů. Znovu můžeme vyvodit, že přítomnost 1-vinyladamantanu konkurovala  $\beta$ -štěpení a určitá část se naroubovala. Závislost vzorku PP VA2-3 zůstává do konce reakčního

času v oblasti vyšších kroutících momentů než ostatní vzorky. Je možné tedy předpokládat, že v případě tohoto vzorku došlo k nejmenšímu stupni degradace.

## 4.2 Vyhodnocení analýz vzorků 1. série

Roubování 1-vinyladamantanu na polyolefiny je neprozkoumaná oblast modifikací a nejsou k dispozici žádné práce zabývající se touto problematikou. Inspirace byla brána z prací zabývajících se roubováním maleinanhydridu na polypropylen, u nějž se předpokládalo, že má podobný průběh jako roubování VA. Navážky pro tuto sérii byly nastaveny tak, aby bylo dosaženo co největší výtěžnosti roubování, jež roste s koncentrací monomeru, koncentrací iniciátoru a se zvyšující se teplotou. Aby byla modifikace účinná, je nutno tyto parametry optimalizovat. Teplota byla zvolena s ohledem na předpokládanou teplotu varu VA (cca 200 °C). Množství monomeru bylo zvoleno s ohledem na jeho omezené množství. Pro tuto sérii byly navrženy navážky iniciátoru na základě disertační práce Modifikace polypropylenů maleinanhydridem Ing. Pavla Koláře, kde při těchto koncentracích bylo dosaženo nejvyšší výtěžnosti roubování. V předchozí kapitole 4.1 na Graf 1 lze pozorovat, že vzorky obsahující iniciátor podlely degradaci v mnohem větší míře než Blank0.

Nízkomolekulární látky generované nadměrným množstvím iniciátoru a vedlejšími reakcemi vytvořily při lisování v tavenině bublinky. Obsah těchto bublin byl analyzován pomocí tandemové techniky plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem (GC/MS). Bubliny obsahovaly plno nízkomolekulárních látek, kde největší zastoupení měl *t*-butanol a aceton. Tyto dvě látky jsou hlavními produkty rozpadu použitého iniciátoru (viz Obr. 4).



**Graf 3:** Detail karbonylové oblasti FTIR spekter vzorků 1. série v bílých a čirých doménách

Aby byly vzorky zbaveny nízkomolekulárních látek, byly destičky namlety, 5 hod. sušeny při 130 °C a znovu přelísovány na destičky. Ačkoli se zdá, že se VA v určité míře navázal,

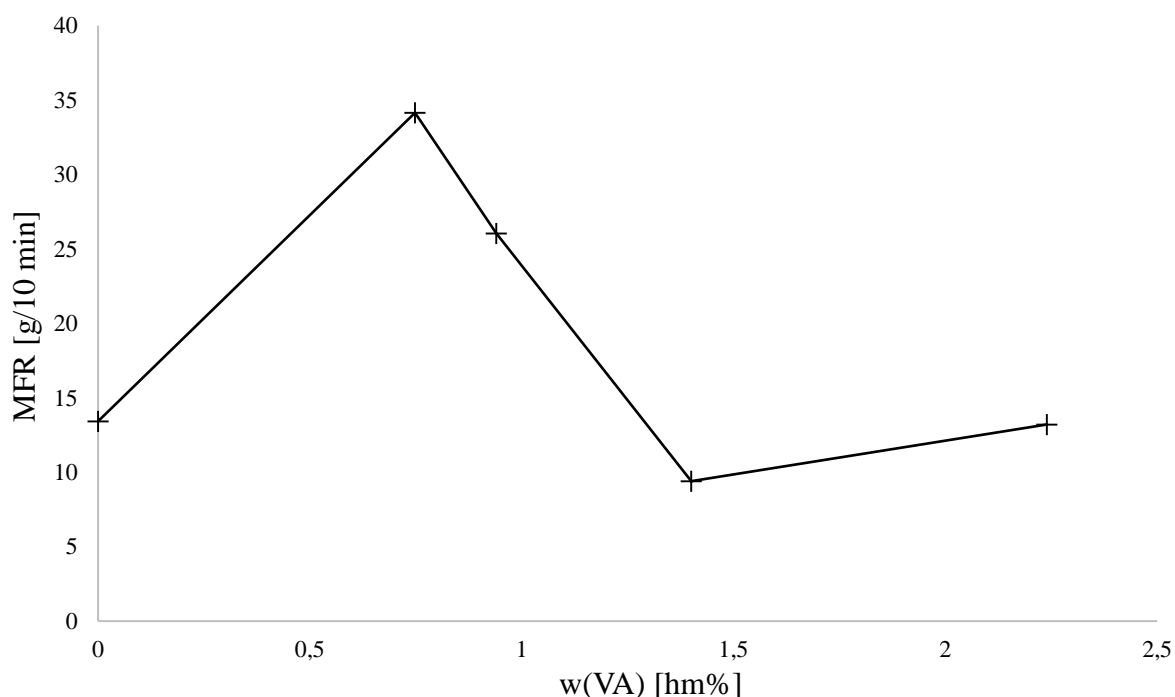
vzorky byly příliš zdegradovány, a proto už nebylo možné měřit mechanické vlastnosti. Navíc se v materiálu vytvořily při druhém lisování nehomogenity v podobě bílých neprůhledných domén v jinak průhledných destičkách. U jednotlivých vzorků byly změřeny FITR spektra těchto domén, jež jdou vidět na Graf 3.

Byla sledována intenzita karbonylových skupin  $1780$  a  $1720\text{ cm}^{-1}$  a vinylové skupiny  $1643\text{ cm}^{-1}$ . Blank0 nemá ve spektru žádné karbonylové pásy ani pásy vinylu. Ostatní studované vzorky mají výrazné karbonylové i vinylové pásy, kdy u jednotlivých vzorků mají bílé domény nižší intenzitu vinylových i karbonylových pásů. Intenzita karbonylových pásů roste v pořadí Blank1-1 < PP VA1-1 < PP VA1-2 neboli s rostoucí počáteční koncentrací VA. Jedním z možných vysvětlení je, že se oxidovaly nenavázané vinylové skupiny monomeru, jelikož strávily poměrně dlouhou dobu během hnětení a sušení v oxidační atmosféře za zvýšených teplot.

### 4.3 Vyhodnocení analýz vzorků 2. série

#### 4.3.1 Index toku taveniny

Z vyhodnocení kroutících momentů (kapitola 4.1) je zřejmé, že přítomnost VA ve vzorcích redukuje míru degradace polypropyleny. Index toku taveniny (MFR) je závislý na molekulové hmotnosti polymeru. Se snižující se délkou makromolekul se zvyšuje tekutost taveniny. Záleží i na distribuci těchto délek nebo na podílu jiných nízkomolekulárních složek. Jak lze vidět na Graf 4, Blank2 vykazoval nižší index toku ( $13,4\text{ g}/10\text{ min}$ ) než PP VA2-1 ( $34,1\text{ g}/10\text{ min}$ ) a PP VA2-2 ( $26,0\text{ g}/10\text{ min}$ ). To mohlo být způsobeno přítomností oleje, kdy jeho vliv na index toku převýšil vliv monomeru, který potlačoval  $\beta$ -štěpení. Lze usoudit, že nízké koncentrace monomeru mohly způsobit jeho malou konverzi a nezreagované zbytky mohly také snižovat viskozitu taveniny.



**Graf 4:** Graf závislosti MFR ( $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $2,16\text{ kg}$ ) na hmotnostním zlomku VA v polypropyleny

Od maxima při  $w(\text{VA})$  0,75 hm. % se index toku snižoval až do minima, které bylo naměřeno u vzorku PP VA2-3 s 1,4 hm% VA (9,4 g/10 min). Předpokládá se, že to bylo zapříčiněno zvyšující se koncentrací monomeru, který se rouboval, a konkuroval tak  $\beta$ -štěpení. U vzorku s největším množstvím VA se naměřený index toku znovu snížil (13,2 g/10 min). To bylo pravděpodobně způsobeno vysokým podílem nenavázaného monomeru, který jakožto nízkomolekulární produkt snižoval viskozitu. K tomu mohl přispět opět i parafinový olej v systému, jelikož PP VA2-4 obsahoval jeho největší množství. Podle měření MFI se dá usuzovat, že vzorek PP VA2-3 má největší obsah navázaného VA.

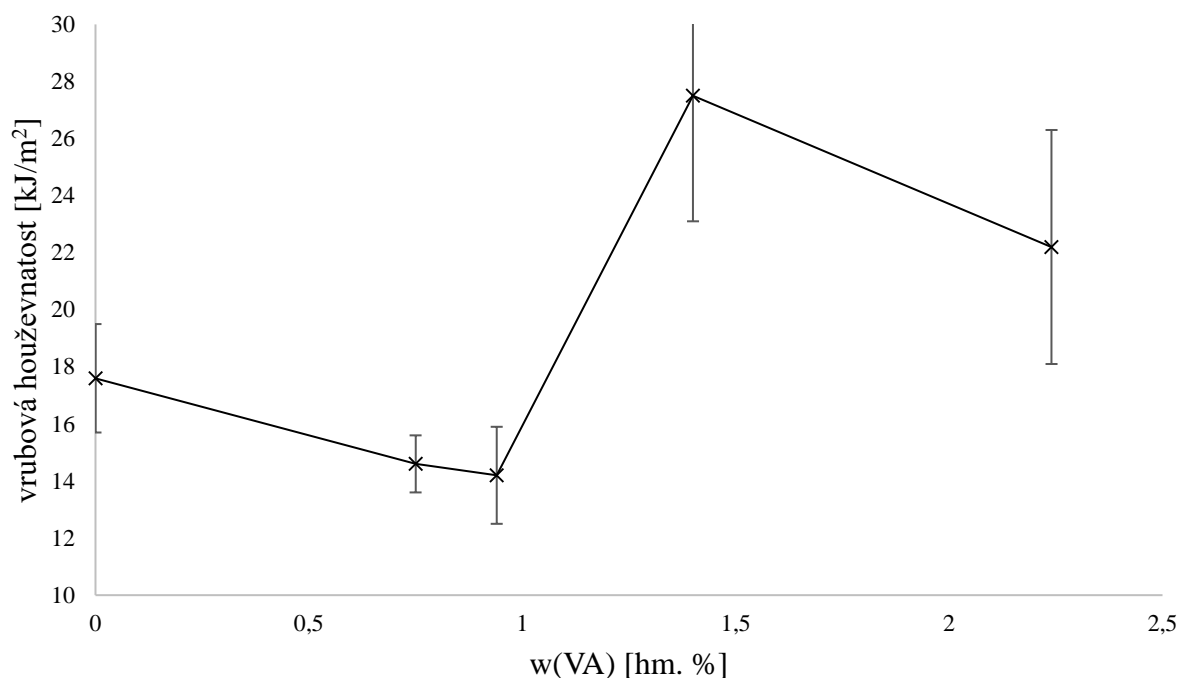
#### 4.3.2 Vrubová houževnatost

Byla provedena zkouška vrubové houževnatosti vzorků pro posouzení vlivu obsahu monomeru na tuto vlastnost. U každého vzorku bylo měřeno 10 tělísek a výsledky zprůměrovány do Tab. 1, kde jsou uvedeny včetně směrodatných odchylek, jež mohly být způsobeny případnou nedokonalou homogenitou. Blank0 neobsahoval iniciátor a nepodléhal takové degradaci jako ostatní vzorky, proto má nejvyšší vrubovou houževnatost. Už z měření MFI (viz kapitola 4.3.1) je patrné, že výtěžnost roubování u vzorků PP VA2-1 a PP VA2-2 je malá, což se odráží na míře degradace i na jejich vrubové houževnatosti, která je menší než v případě Blank2. Výsledky měření jsou uvedeny v Tab. 6: *Tabulka* a vyneseny do grafu v závislosti na hmotnostním zlomku 1-vinyladamantanu (Graf 5). Potvrzuje se ovšem předpoklad, že PP VA2-3 má největší podíl naroubovaného VA, jelikož jeho vrubová houževnatost je oproti vzorku PP VA2-2 téměř dvojnásobná. U PP VA2-4 hodnota zase klesla, což je nespíš způsobeno velkým počtem nenavázaných zbytků monomeru, jenž představují defekty v objemu vzorku. Přítomnost monomeru ovlivňovala i krystalinitu vzorků, která má také vliv na měřenou vlastnost. Navázaný monomer ji pravděpodobně snižoval, neboť znesnadňoval pravidelné uspořádání řetězců, zatímco nenavázaný mohl působit jako očkovací činidlo podněcující heterogenní nukleaci, a tím krystalinitu zvyšovat.

**Tab. 6:** *Tabulka naměřených vrubových houževnatostí 2. série vzorků, kde  $w(\text{VA})$  je hmotnostní zlomek vinyladamantanu*

Vzorek (*)	$w(\text{VA})$ [hm. %]	Vrubová houževnatost [kJ/m <sup>2</sup> ]	Směrodatná odchylka [kJ/m <sup>2</sup> ]
Blank2	0	17,6	1,9
PP VA2-1	0,75	14,6	1,0
PP VA2-2	0,94	14,2	1,7
PP VA2-3	1,40	27,5	4,4
PP VA2-4	2,24	22,2	4,1

\*Všechny vzorky obsahovaly stejné množství iniciátoru.



**Graf 5:** Graf závislosti vrubové houževnatosti na hmotnostním zlomku VA v polypropylenu s vyznačenými směrodatnými odchylkami

#### 4.3.3 Tahová zkouška

Vzorky byly namáhány v tahu na přístroji Instron 3366, kde byla sledována jejich tažnost a pevnost. V Tab. 7 jsou uvedeny výsledné hodnoty zprůměrované z měření pěti tělísek, včetně směrodatných odchylek, jež mohly být způsobeny nedokonalou homogenitou vzorků. Naměřené pevnosti a tažnosti byly vyneseny do grafů v závislosti na hmotnostním zlomku monomeru (viz Graf 6 a Graf 7).

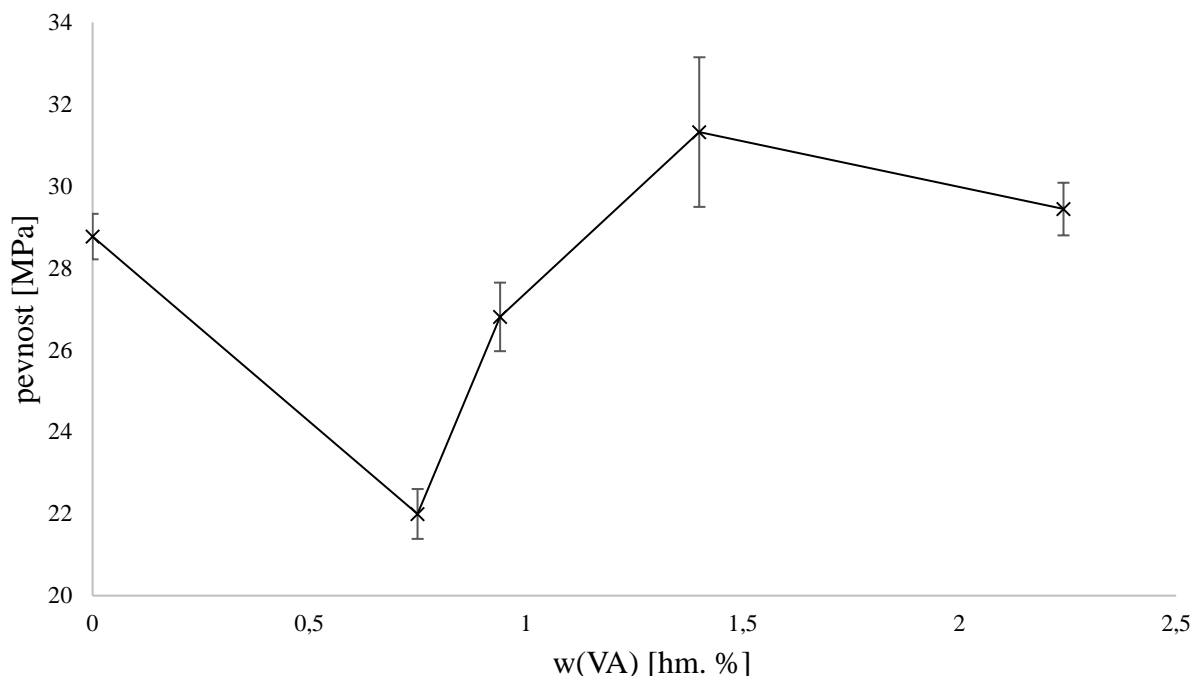
**Tab. 7:** Tabulka mechanických vlastností vzorků při namáhání v tahu, kde  $w(VA)$  je hmotnostní zlomek vinyladamantanu

Vzorek (*)	$w(VA)$ [hm. %]	Pevnost v tahu [MPa]	S. odchylka pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	S. odchylka tažnosti [%]
Blank2	0	28,8	0,6	394,1	12,8
PP VA2-1	0,75	22,0	0,6	313,2	27,7
PP VA2-2	0,94	26,8	0,8	390,5	16,1
PP VA2-3	1,40	31,3	1,8	439,6	34,2
PP VA2-4	2,24	29,4	0,6	452,2	10,8

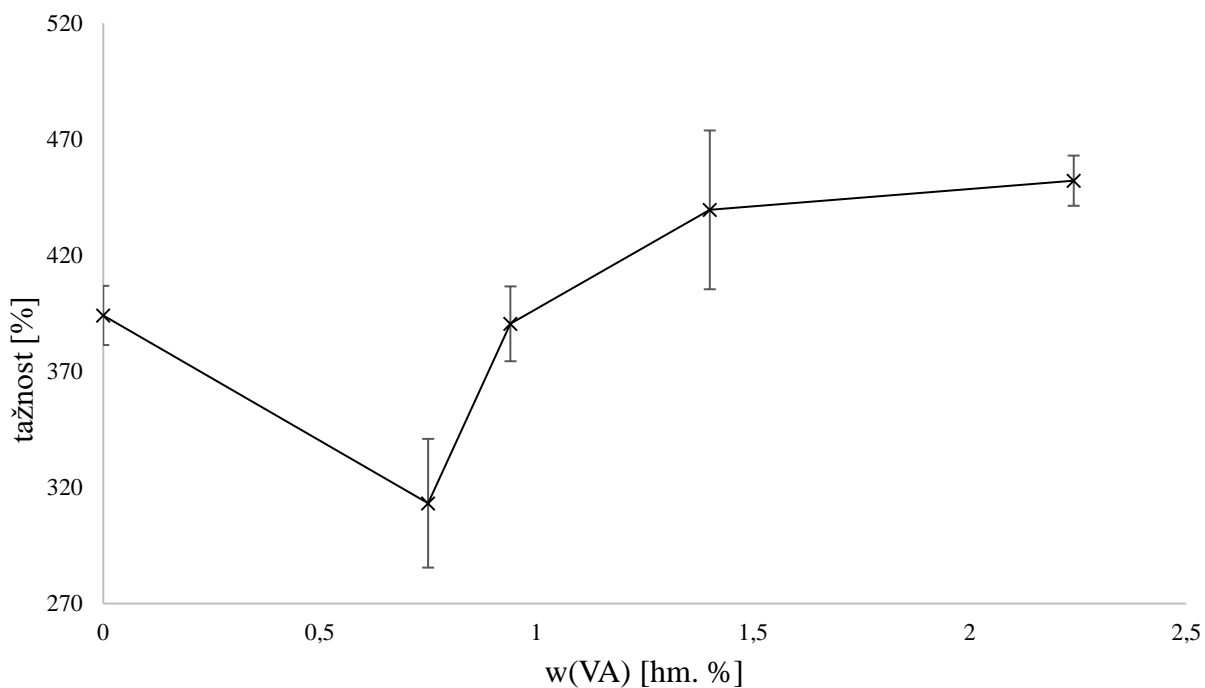
\*Všechny vzorky obsahovaly stejné množství iniciátoru.

Nejhorší vlastnosti vykazoval vzorek PP VA2-1 s obsahem 0,75 hm. % monomeru. Toto množství stačilo k poklesu pevnosti o 6,8 MPa a tažnosti o 80,9 % oproti vzorku bez VA.

Dalším zvýšením koncentrace se dosáhlo vyšších hodnot, ale vzorek PP VA2-2 se těmito vlastnostmi blanku ještě nevyrovnal. Vzorky PP VA2-1 a PP VA2-2 vykazovaly i nižší viskozitu a vrubovou houževnatost, takže při nízkých koncentracích měl monomer spíše negativní vliv na vlastnosti polypropylenu.



**Graf 6:** Graf závislosti pevnosti v tahu na hmotnostním zlomku VA v polypropylenu s vyznačenými směrodatnými odchylkami

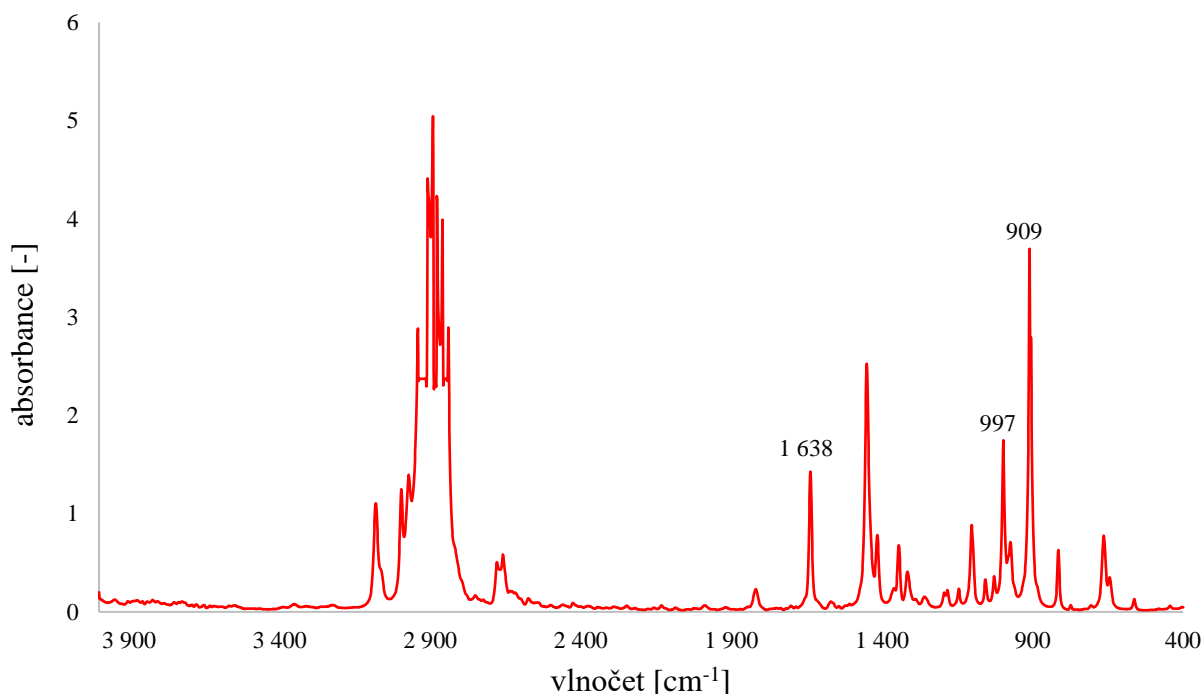


**Graf 7:** Graf závislosti tažnosti na hmotnostním zlomku VA v polypropylenu s vyznačenými směrodatnými odchylkami

Ovšem vzorek PP VA2-3 měl v porovnání s ostatními výrazně lepší vrubovou houževnatost i nižší index toku, a navíc vykazoval i vyšší pevnost a tažnost. Už z měření kroutícího momentu (Graf 2) lze pozorovat, že závislost tohoto vzorku zůstává v oblasti vyšších kroutících momentů oproti závislostem ostatních vzorků. Lze předpokládat, že v případě počáteční koncentrace VA 1,4 hm. % docházelo k  $\beta$ -štěpení v nejmenší míře. Pravděpodobně došlo k nejvyšší výtěžnosti naroubování, což mělo za následek zlepšení zkoumaných vlastností.

#### 4.3.4 Vyhodnocení FTIR spekter

Mimo studované vzorky bylo změřeno i FTIR spektrum 1-vinyladamantanu mezi dvěma KBr destičkami na průchod. V naměřeném spektru na Graf 8 jsou mimo pásů, jež jsou charakteristické pro C-H vazby uhlovodíku, patrné pásy dokazující přítomnost vinylové skupiny 1 638, 997 a 909  $\text{cm}^{-1}$ .

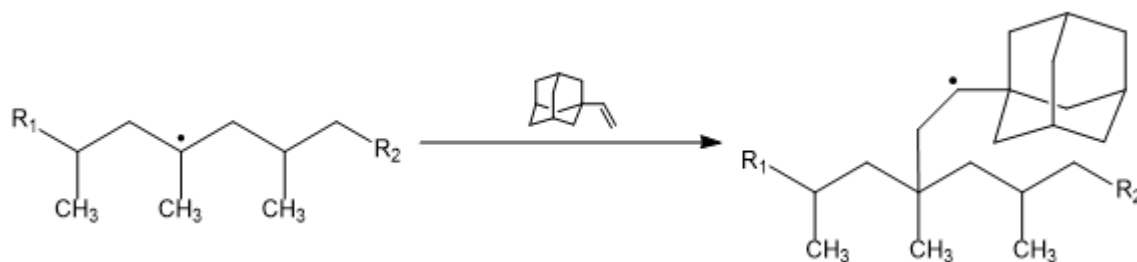


**Graf 8:** FTIR spektrum 1-vinyladamantanu měřené na průchod

FTIR spektrometrie je běžnou metodou analýzy modifikovaných polyolefinů, neboť se nejčastěji modifikují polárními monomery. Ty mají charakteristické funkční skupiny, jež se dají touto metodou dobře analyzovat a kvantifikovat. V případě nepolárních uhlovodíkových monomerů je tato analýza mnohem složitější. Pokud monomer i substrát obsahují stejné prvky navázané stejnými vazbami, pásy těchto sloučenin splývají. Jediným odlišením vazeb PP a VA je vinylová skupina napojená na klecovou strukturu adamantanu. Ovšem během naroubování tohoto monomeru dochází k zániku dvojné vazby vinylové skupiny. Radikálově iniciované roubování VA probíhá radikálovou adicí makroradikálu na dvojnou vazbu vinylové skupiny. Vzhledem k tomuto mechanismu se předpokládá, že se 1-vinyladamantan váže anti-



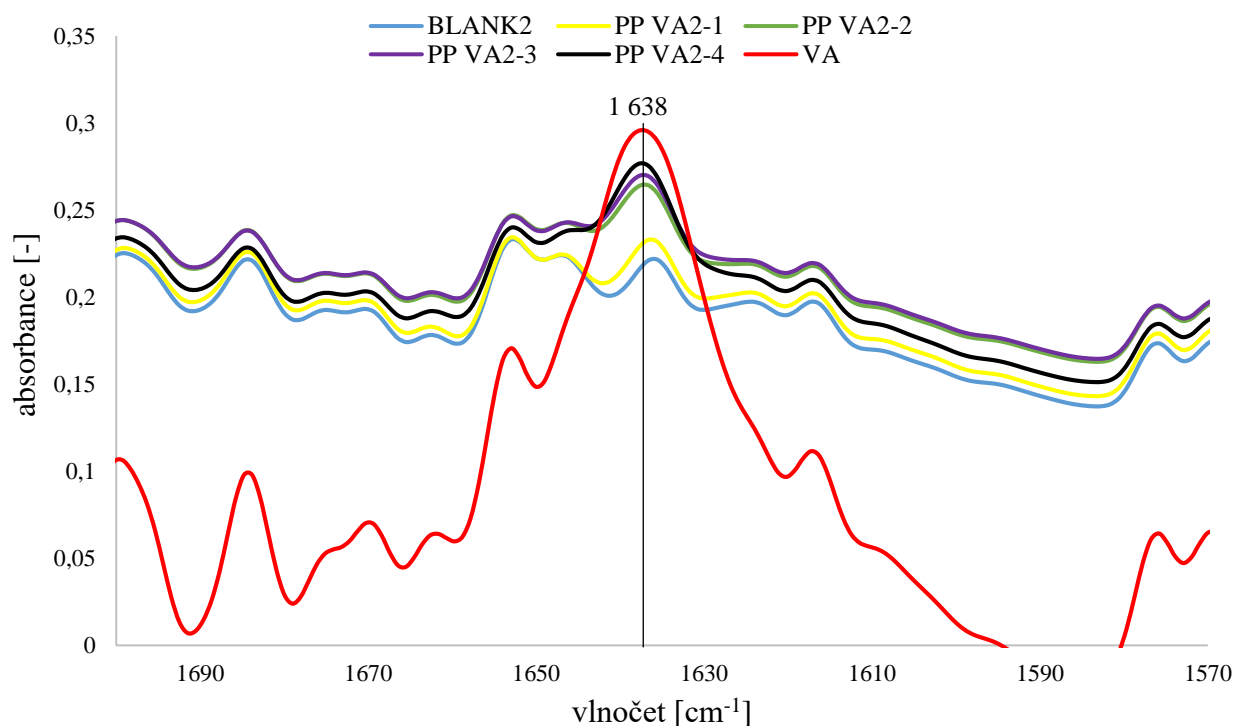
Markovnikovsky. Předpokládanou rovnici roubování VA na polypropylenový radikál je možné vidět na následujícím obrázku.



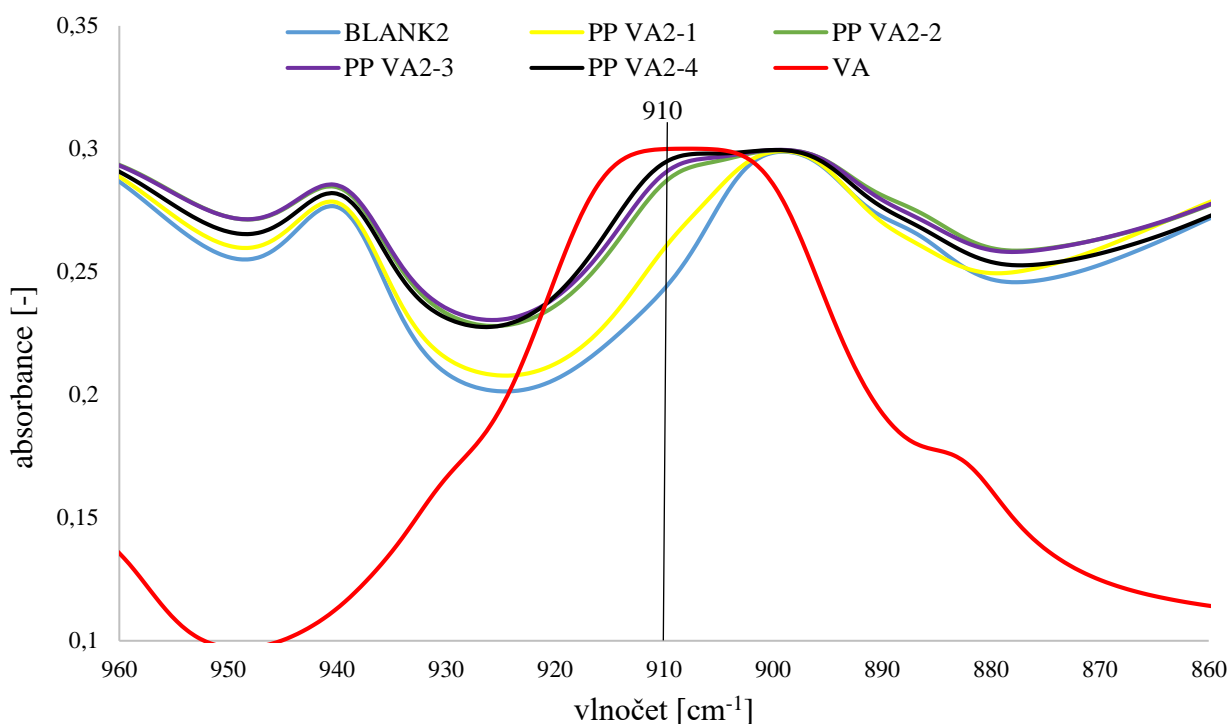
**Obr. 14:** Předpokládaná rovnice roubovací reakce VA na polypropylenový makroradikál

Lze očekávat, že takto rozvětvený makroradikál bude následně reagovat dle mechanismů, které jsou analogické k mechanismům v případě maleinanhydridu (viz Obr. 5).

Z porovnání FTIR spekter vzorků obsahujících monomer s blankem (Blank2) byla patrná zvýšená intenzita pásů charakteristických pro vinyl. Bohužel se i některé takové pásy překrývaly s pásy, které jsou charakteristické pro jiné typy vazeb. Nejméně překrývaný pás charakteristický pro vinyl byl pozorován při vlně 1 638  $\text{cm}^{-1}$ . Jeho výskyt je dán symetrickým natahovááním dvojné vazby mezi uhlíky. Dalším indikátorem vinylové skupiny jsou intenzivní vibrace C-H vazeb při vlně 993 a 910  $\text{cm}^{-1}$ . Oba tyto pásy musí být patrné pro potvrzení, že se jedná opravdu o vinylovou skupinu. Na Graf 9 a Graf 10 jsou detaily FTIR spekter vzorků přiblížené na charakteristické pásy vinylu.



**Graf 9:** Detail vlně 1 638  $\text{cm}^{-1}$  FTIR spekter vzorků. Všechny vzorky obsahovaly stejnou koncentraci iniciátoru a PP VA2-1 až PP VA2-4 obsahovaly rostoucí množství VA



**Graf 10:** Detail vlnočtu  $910\text{ cm}^{-1}$  FTIR spekter vzorků. Všechny vzorky obsahovaly stejnou koncentraci iniciátoru a PP VA2-1 až PP VA2-4 obsahovaly rostoucí množství VA

Pás  $993\text{ cm}^{-1}$  nebyl patrný, neboť splýval s jinými, intenzivnějšími pásy. Blank2, jakožto vzorek bez VA, ovšem měl také patrný pás při vlnočtu  $1638\text{ cm}^{-1}$ , pravděpodobně způsobený dvojnými vazbami vytvořenými při  $\beta$ -štěpení nebo při disproportionaci. Ve vzorku bez iniciátoru i monomeru (Blank0) nebyl při tomto vlnočtu vidět žádný pás. Tyto procesy probíhaly i u ostatních vzorků, proto je jakákoli kvantitativní analýza touto metodou nemožná. V případě vzorku bez VA (Blank2) nebyl patrný pás při  $910\text{ cm}^{-1}$ , což by mohlo naznačovat, že neobsahuje žádné vinylové skupiny, to však nelze tvrdit s jistotou, protože tento pás splývá s jiným. Změřením výšky píku jednotlivých vzorků při vlnočtu  $1638\text{ cm}^{-1}$  bylo zjištěno, že se výška píku zvyšuje se zvyšující se koncentrací VA ve vzorku. To naznačuje možnost, že čím vyšší byla jeho počáteční koncentrace, tím více ho vzorky obsahovaly v nezreagované formě. To však komplikuje fakt, že sledovaná dvojná vazba mohla projít i jinými reakcemi, než je roubování. Mezi ty by bylo možné zařadit případnou homopolymeraci VA. Dále mohly probíhat další možné adice (oxidační reakce, hydrogenace atd.).

## 5. NÁVRHY DALŠÍHO POSTUPU

Pro experimentální část této práce bylo k dispozici omezené množství monomeru, a tak bylo připraveno jen poměrně malé množství vzorků. Proto by bylo příhodné především provést více experimentů pro optimalizaci reakčních podmínek a nalezení ideálních typů a koncentrací reaktantů (např. reakční teplota a čas, typ a množství iniciátoru). Připravením více sérií vzorků by se také dokázala opakovatelnost pokusů. Z důvodu nedostatečného množství monomeru, byla zvolena metoda přípravy vzorků v hnětiči, což je metoda poměrně nespolehlivá, neboť je zde velký prostor pro zanášení chyby. V případě použití extrudéru by bylo možné připravit větší množství vzorků pro kvalitnější analýzu jejich vlastností. Navíc by bylo možné též provádět modifikaci bez přístupu kyslíku, který významně přispívá oxidační degradaci polypropylenu v systému volných radikálů. V případě pokračování práce v hnětiči by se dal použít suchý led, který by výrazně redukoval působení kyslíku.

Jako další postup výzkumu roubování struktury adamantanu na polypropylen by bylo především žádoucí nalézt vhodnou metodu určení výtěžnosti roubování. Gelová permeační chromatografie se zdá být vhodným kandidátem, jelikož vinyladamantan navázaný na řetězce polypropylenu výrazně zvyšuje jejich molekulovou hmotnost. Jako další metoda se nabízí plynová chromatografie, díky které by se například metodou „headspace“ zjistilo množství nenavázaného monomeru, případně jakými transformacemi prošel. Navíc by se zjistil obsah jiných těkavých složek v systému, jenž by pomohl k pochopení průběhu a optimalizaci podmínek roubovací reakce.

Pro zpřesnění vlivů naroubovaného vinyladamantanu na vlastnosti polypropylenu by bylo vhodné vzorky přechistit od jeho nenaroubovaného zbytku. Metodou DSC by bylo možné sledovat vliv naroubovaného monomeru na krystalinitu polypropylenu. Vliv by mohl mít i na termickou stabilitu výsledného kopolymeru, kterou by bylo možné sledovat termogravimetrickou analýzou.

Na strukturu adamantanu lze navázat i jiné funkční skupiny, které by umožňovaly roubování přes jiný typ vazby. Nabízí se celá řada takových derivátů, což dává prostor pro nalezení i jiného mechanismu, kterým by se dala struktura adamantanu naroubovat na řetězce polypropylenu.

## 6. ZÁVĚR

V teoretické části práce byly shrnuty poznatky o reaktivní modifikaci polypropylenu radikálově iniciovaným roubováním. V dalších kapitolách jsou shrnuty dosavadní znalosti o adamantanu, jeho derivátech a výzkumu využití těchto derivátů v oblasti polymerní chemie.

V experimentální části byly připraveny radikálově iniciovaným roubováním vzorky polypropylenu modifikovaného 1-vinyladamantanem. Byly připraveny dvě série vzorků po pěti vzorcích za použití Trigonoxu 101 jako iniciátoru v rozsahu 0,2 – 4 hm. % na 50 g polypropylenu. K těmto koncentracím byl v různých molárních poměrech přidáván monomer, jehož hmotnostní zlomek se pohyboval v rozmezí 0,75 – 2,24 hm. %. Příprava vzorků probíhala v hnětiči Brabender s objemem reakční komory 50 ml při reakčních teplotách 185 a 195 °C a otáčkách nastavených na hodnotu 40/min.

Na kroutících momentech vzorků byl sledován stupeň degradace v reakční komoře. U všech vzorků obsahujících monomer byl zaznamenán menší pokles kroutícího momentu, který naznačuje, že se monomer vázal, a konkuroval tak  $\beta$ -štěpení. Při vyšších koncentracích iniciátoru (2 hm. % a více) byla pozorována značná degradace, jež převyšovala vlivy přítomného monomeru. Použití nižších koncentrací iniciátoru umožnilo pozorovat dopad obsaženého vinyladamantanu na mechanické vlastnosti polymeru.

Byla provedena měření závislosti obsahu monomeru na indexu toku, vrubovou houževnatost a mechanické vlastnosti v tahu. Vzorek PP VA2-3 s obsahem 0,2 hm. % iniciátoru, 1,4 hm. % vinyladamantanu, připravovaný při teplotě 185 °C a reakčním čase 5 min, dosáhl nejlepších mechanických vlastností. Oproti odpovídajícímu blanku (Blank2), který obsahoval stejnou koncentraci iniciátoru, avšak žádný monomer, měl vzorek PP VA2-3 zvýšenou vrubovou houževnatost o 56,3 %, pevnost o 8,7 %, tažnost o 11,5 % a snížený index toku MFR (230 °C; 2,16 kg) o 29,7 %.

Vzhledem k identifikaci různého rozsahu  $\beta$ -štěpení u vzorků obsahujících monomer a jejich mechanickým vlastnostem lze předpokládat, že se určitá část monomeru skutečně naroubovala, avšak kvůli velmi obtížné kvantifikaci výtěžnosti roubování 1-vinyladamantanu na polypropylen pomocí jediné dostupné metody (FTIR, tj. bez možnosti analýzy pomocí GPC) to v této práci nebylo možné prokázat zcela jednoznačně.

## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] EDITED BY S. AL-MALAIKA. *Reactive Modifiers for Polymers*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. ISBN 978-940-0914-490.
- [2] HU, Guo-Hua a Morand LAMBLA. Fundamentals of Reactive Extrusion: An Overview. In: *Materials Science and Technology*. Weinheim, Germany, 2006, 2006-09-15. DOI: 10.1002/9783527603978.mst0212. ISBN 3527313958. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527603978.mst0212>
- [3] BORSIG, E. POLYPROPYLENE DERIVATIVES. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 1999, **36**(11), 1699-1715. DOI: 10.1081/MA-100101621. ISSN 1060-1325. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/MA-100101621>
- [4] MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Progress in Polymer Science*. 24(1), 81-142. DOI: 10.1016/S0079-6700(98)00017-3. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670098000173>
- [5] PASSAGLIA, Elisa, Serena COIAI a Sylvain AUGIER. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Progress in Polymer Science*. 2009, **34**(9), 911-947. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.008. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009000434>
- [6] BHATTACHARYA, Amit, James Wayne. RAWLINS a Paramita. RAY. *Polymer grafting and crosslinking*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2009. ISBN 978-047-0404-652.
- [7] CHA, Jaehyug a James L. WHITE. *Maleic anhydride modification of polyolefin in an internal mixer and a twin-screw extruder: Experiment and kinetic model*. 2001, **41**(7), 1227-1237. DOI: 10.1002/pen.10824. ISSN 0032-3888. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10824>
- [8] SEIDL, Hans a Gerhard LUFT. Peroxides as Initiators for High-Pressure Polymerization. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. 2006, **15**(1), 1-33. DOI: 10.1080/00222338108066428. ISSN 0022-233X. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00222338108066428>
- [9] Shi, D., Li, R. K. Y., Zhu, Y., Ke, Z., Yin, J., Jiang, W., Hu, G.: Nano-reactors for controlling the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt. *Pol. Eng. Sci.*, 2006, pp. 1443-1454
- [10] HU, Guo-Hua, Yi-Jun SUN a Morand LAMBLA. *Devolatilization: A critical sequential operation for in situ compatibilization of immiscible polymer blends by one-step reactive extrusion*. 1996, **36**(5), 676-684. DOI: 10.1002/pen.10455. ISSN 0032-3888. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10455>
- [11] MOAD, Graeme. a D. H. SOLOMON. *The chemistry of radical polymerization*. 2nd fully rev. ed. Boston: Elsevier, 2006. ISBN 978-008-0442-860.
- [12] MATYJASZEWSKI, K. a Thomas P. DAVIS. *Handbook of radical polymerization*. Hoboken: Wiley-Interscience, c2002. ISBN 04-713-9274-X.
- [13] DENISOV, E. T., Taissa G. DENISOVA a T. S. POKIDOVA. *Handbook of free radical initiators*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2003. ISBN 04-712-0753-5.

- [14]Curing Agent DHBP. *Hnyxchem* [online]. Farida, 2009 [cit. 2018-02-20]. Dostupné z: [http://www.hnyxchem.com/product/1\\_3.html](http://www.hnyxchem.com/product/1_3.html)
- [15]Trigonox 101. *AkzoNobel* [online]. 2015 [cit. 2018-02-20]. Dostupné z: [http://www.pcpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds\\_id=526](http://www.pcpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=526)
- [16]*Luperox* [online]. [cit. 2018-04-07]. Dostupné z: <https://www.luperox.com/en/>
- [17]MOAD, Graeme a David H. SOLOMON. Azo and Peroxy Initiators. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*. Elsevier, 1989, 1989, , 97-121. DOI: 10.1016/B978-0-08-096701-1.00070-7. ISBN 9780080967011. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080967011000707>
- [18]CAREY, Francis A. a Richard J. SUNDBERG. *Advanced organic chemistry*. 5th ed. New York: Springer, c2007. ISBN 978-0-387-44899-2.
- [19]LOWRY, Thomas H. a Kathleen Schueller. RICHARDSON. *Mechanism and theory in organic chemistry*. 3rd ed. New York, c1987. ISBN 978-0060440848."
- [20]Yazdani-Pedram, M., Vega, H., Quijada, R.: Melt functionalization of polypropylene with methyl esters of itaconic acid. *Polymer*, 2001, vol. 42, pp. 4751-4758
- [21]CHA, Jaehyug a James L. WHITE. Methyl methacrylate modification of polyolefin in a batch mixer and a twin-screw extruder experiment and kinetic model. *Polymer Engineering & Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2003, **43**(12), 1830-1840 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1002/pen.10155. ISSN 0032-3888.
- [22]DE ROOVER, B., M. SCLAVONS, V. CARLIER, J. DEVAUX, R. LEGRAS a A. MOMTAZ. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **33**(5), 829-842. DOI: 10.1002/pola.1995.080330509. ISSN 0887624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1995.080330509>
- [23]ROOVER, B. De, J. DEVAUX a R. LEGRAS. Maleic anhydride homopolymerization during melt functionalization of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. 1996, **34**(7), 1195-1202 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(199605)34:71195::AID-POLA53.3.CO;2-N. ISSN 0887624X.
- [24]HEINEN, W., C. H. ROSENMÖLLER, C. B. WENZEL, H. J. M. DE GROOT, J. LUGTENBURG a M. VAN DUIN. 13 C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene, Polypropene, and Ethene-Propene Copolymers. *Macromolecules*. 1996, **29**(4), 1151-1157. DOI: 10.1021/ma951015y. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma951015y>
- [25]RAO, G.S.Srinivasa, M.S. CHOUDHARY, M.K. NAQVI a K.V. RAO. Functionalization of isotactic polypropylene with acrylic acid in the melt: Synthesis, characterization and evaluation of thermomechanical properties. *European Polymer Journal*. 1996, **32**(6), 695-700. DOI: 10.1016/0014-3057(95)00203-0. ISSN 00143057. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0014305795002030>
- [26]FLORES-GALLARDO, S. G., SÁNCHEZ-VALDES, S., RAMOS DE VALLE, L. F. Polypropylene/Polypropylene-Grafted Acrylic Acid Blends for Multilayer Films: Preparation And Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, č. 79, s. 1497-1505. DOI:10.1002/1097-4628(20010222)79:8<1497::AID-APP170>3.0.CO;2-3

- [27] MAI, Kancheng, Zhengjun LI a Hanmin ZENG. Physical properties of PP-g-AA prepared by melt extrusion and its effects on mechanical properties of PP. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, **80**(13), 2609-2616. DOI: 10.1002/app.1372. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1372>
- [28] KARIAN, Harutun G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York: Marcel Dekker, c2003. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.), 51. ISBN 08-247-4064-5.
- [29] KUČERA, František. Preparation of Itaconic Anhydride Grafted Isotactic Polypropylene Via Reactive Extrusion. *Chemické listy*. 2007, 101(13), 52 – 53.
- [30] Lyudmila Shibryaeva (2012). Thermal Oxidation of Polypropylene and Modified Polypropylene – Structure Effects, *Polypropylene*, Dr. Fatih Dogan (Ed.), ISBN: 978-953-51-0636-4, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/polypropylene/thermal-oxidation-of-polypropylene-and-modifiedpolypropylene-structure-effects>
- [31] SCOTT, Gerald. *Mechanisms of polymer degradation and stabilisation*. New York, NY, USA: Sole distributor in the USA, Elsevier Science Pub. Co., c1990. ISBN 18-516-6505-6.
- [32] TOCHÁČEK, Jiří. *Degradation and stability of polyolefins: Degradace a stabilita polyolefinů: short version of habilitation thesis in macromolecular chemistry*. Brno: VUTUM, 2015. ISBN 978-80-214-5134-6.
- [33] SCOTT, G. a EDITOR. *Atmospheric oxidation and antioxidants*. Amsterdam: Elsevier, 1993. ISBN 978-044-4597-021.
- [34] ALLEN, Norman S. a Michele. EDGE. *Fundamentals of polymer degradation and stabilisation*. New York: Elsevier Applied Science, c1992. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.), 51. ISBN 978-1-85166-773-4.
- [35] MÜLLER, H., R. GÄCHTER, Peter P. KLEMCHUK a H. ANDREAS. *Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*. 3rd ed. New York: Distributed in the United States of America by Oxford University Press, c1990. ISBN 34-461-5680-1.
- [36] FORT, Raymond C. a Paul von R. SCHLEYER. Adamantane: Consequences of the Diamondoid Structure. *Chemical Reviews*. 1964, **64**(3), 277-300. DOI: 10.1021/cr60229a004. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/cr60229a004>
- [37] *Chemistry of Adamantanes*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1971. Fortschritte der Chemischen Forschung. ISBN 3-540-05387-5.
- [38] PIRALI, O., V. BOUDON, J. OOMENS a M. VERVLOET. Rotationally resolved infrared spectroscopy of adamantane. *The Journal of Chemical Physics*. 2012, **136**(2), 024310-. DOI: 10.1063/1.3666853. ISSN 0021-9606. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3666853>
- [39] AKBARI SHANDIZ, Saeed, Mohammad Amin MORADI, Ali Akbar BABALUO a Amir Hossein JALILI. A comparative experimental and molecular simulation study on the mechanical and morphological behaviors of adamantane-based polypropylene composites.



- Computational Materials Science* [online]. Elsevier B.V, 2015, **109**, 341-349. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.07.013. ISSN 0927-0256.
- [40] GUNAWAN, Maria A., Jean-Cyrille HIERSON, Didier POINSOT, Andrey A. FOKIN, Natalie A. FOKINA, Boryslav A. TKACHENKO a Peter R. SCHREINER. Diamondoids: functionalization and subsequent applications of perfectly defined molecular cage hydrocarbons. *New J. Chem.* 2014, **38**(1), 28-41. DOI: 10.1039/C3NJ00535F. ISSN 1144-0546. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3NJ00535F>
- [41] WANKA, Lukas, Khalid IQBAL a Peter R. SCHREINER. The Lipophilic Bullet Hits the Targets: Medicinal Chemistry of Adamantane Derivatives. *Chemical Reviews*. 2013, **113**(5), 3516-3604. DOI: 10.1021/cr100264t. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr100264t>
- [42] ACAR, Havva Yagci, Jennifer J. JENSEN, Kevin THIGPEN, John A. MCGOWEN a Lon J. MATHIAS. Evaluation of the Spacer Effect on Adamantane-Containing Vinyl Polymer T g 's. *Macromolecules*. 2000, **33**(10), 3855-3859. DOI: 10.1021/ma991621j. ISSN 0024-9297. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma991621j>
- [43] HUANG, Chih-Feng, Hsin-Fang LEE, Shiao-Wei KUO, Hongyao XU a Feng-Chih CHANG. Star polymers via atom transfer radical polymerization from adamantane-based cores. *Polymer* [online]. Elsevier, 2004, **45**(7), 2261-2269. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.01.051. ISSN 0032-3861.
- [44] MALIK, A. A., T. G. ARCHIBALD, K. BAUM a M. R. UNROE. Thermally stable polymers based on acetylene-terminated adamantanes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. **30**(8), 1747-1754. DOI: 10.1002/pola.1992.080300828. ISSN 0887624X. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pola.1992.080300828>
- [45] MATSUMOTO, Akikazu, Satoshi TANAKA a Takayuki OTSU. Synthesis and characterization of poly(1-adamantyl methacrylate): effects of the adamantyl group on radical polymerization kinetics and thermal properties of the polymer. *Macromolecules* [online]. 1991, **24**(14), 4017-4024. DOI: 10.1021/ma00014a008. ISSN 0024-9297.
- [46] ZAIKIN, V., V. SOLOV'EV, V. SMETANIN, E. BAGRII a P. SANIN. Mass-spectrometric study of alkenyladamantanes. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* [online]. New York: Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 1975, **24**(7), 1522-1525. DOI: 10.1007/BF00946432. ISSN 0568-5230.
- [47] 1-vinyladamantane. ChemSpider [online]. 2015. Dostupné z: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.496404.html>
- [48] FOKIN, Andrey A., Ekaterina D. BUTOVA, Anastasiya V. BARABASH, Nhan N. HUU, Boryslav A. TKACHENKO, Natalie A. FOKINA a Peter R. SCHREINER. Preparative Synthesis of Vinyl Diamondoids. *Synthetic Communications* [online]. Taylor, 2013, **43**(13), 1772-1777. DOI: 10.1080/00397911.2012.667491. ISSN 0039-7911.
- [49] ROBELLO, Douglas R. Moderately high refractive index, low optical dispersion polymers with pendant diamondoids. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2013, **127**(1), 96-103. DOI: 10.1002/app.37802. ISSN 0021-8995.



- [50] FINK, Johannes Karl. Reactive Extrusion. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2013, 339-371. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3149-7.00015-2. ISBN 9781455731497. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781455731497000152>

## 8. SEZNAM ZKRATEK

$t_{1/2}$	poločas rozpadu
AdMA	1-adamantylmethakrylátu
BCP	<i>tert</i> -butyl- $\alpha$ -kumyl peroxid
DCP	dikumylperoxid
DMAAdMA	3,5-dimethyl-1-adamantylmethakrylátu
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTAP	di- <i>tert</i> -amyl peroxid
DTBHY	2,2-bis( <i>tert</i> -butylperoxy)-2,5-dimethylhexyn
DTBP	di- <i>tert</i> -butyl peroxid
DTBPH	2,5-dimethyl-2,5-bis( <i>tert</i> -butylperoxy)hexan
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HMCN	3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxa-cyklononan
IČ	infračervená spektroskopie
$k$	rychlostní konstanta dekompoziční reakce
$k_0$	předexponenciální faktor
KA	kyselina akrylová
KBr	bromid draselný
MAH	maleinanhydrid
MFR	index toku taveniny (melt flow rate)
MMA	methylemethakrylátu
$M_w$	molekulová hmotnost
NMR	nukleární magnetická resonance
PMMA	poly(methylemethakrylát)
PP	polypropylen
PP-g-KA	polypropylen modifikovaný kyselinou akrylovou
PP-g-MAH	polypropylen modifikovaný maleinanhydridem
R	molární plynová konstanta
RO $\cdot$	alkoxidový makroradikál polypropylenů
ROO $\cdot$	polypropylenový řetězec s navázanou peroxoradikálovou skupinou
ROOH	polypropylenový řetězec s navázanou hydroperoxy skupinou
T 101	Trigonox 101
$T$	teplota
TBHP	<i>tert</i> -butyl hydroperoxid (TBHP)
VA	1-vinyladamantan
w(VA)	hmotnostní zlomek 1-vinyladamantanu
ZnO	Oxid zinečnatý
$\Delta E$	změna aktivační energie

## 9. SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1:</b> <i>Obecné reakční schéma radikálově iniciovaného roubování polymeru s příklady terminačních reakcí a transferu</i> .....	9
<b>Obr. 2:</b> <i>Graf závislosti množství nerozloženého peroxidu na počtu poločasů rozpadu</i> .....	11
<b>Obr. 3:</b> <i><math>\beta</math>-štěpení terc-butoxy a terc-amxyloxy radikálu [1]</i> .....	13
<b>Obr. 4:</b> <i>Schéma rozpadu Trigonoxu 101 (DTBPH) [4]</i> .....	14
<b>Obr. 5:</b> <i>Schéma mechanismů roubování MAH [3]</i> .....	17
<b>Obr. 6:</b> <i><math>\beta</math>-štěpení makroradikálu izotaktického polypropylenu</i> .....	19
<b>Obr. 7:</b> <i>Možné oxidační reakce polypropylenu (R) [30]</i> .....	20
<b>Obr. 8:</b> <i>Rovnice předpokládaných degradačních reakcí alkoxidového makroradikálu [31]</i> ..	21
<b>Obr. 9:</b> <i>Struktura adamantanu</i> .....	22
<b>Obr. 10:</b> <i>Schéma výroby adamantanu z dicyklopentadienu [37]</i> .....	22
<b>Obr. 11:</b> <i>Infračervené spektrum adamantanu [38]</i> .....	23
<b>Obr. 12:</b> <i>Graf závislosti teploty skelného přechodu kopolymerů MMA s AdMA a styrenu s AdMA na hmotnostním zlomku AdMA [45]</i> .....	24
<b>Obr. 13:</b> <i>Schéma výroby 1-vinyladamantanu [46]</i> .....	25
<b>Obr. 14:</b> <i>Předpokládaná rovnice roubovací reakce VA na polypropylenový makroradikál</i> ...	41

## 10. SEZNAM TABULEK

<b>Tab. 1:</b> <i>Struktura vybraných komerčních dialkyl peroxidů a jejich poločasy rozpadu (<math>t_{1/2}</math>) [14][15][16].</i>	12
<b>Tab. 2:</b> <i>Relativní reaktivita primárních, sekundárních a terciálních vodíků v závislosti na typu volného radikálu [1].</i>	15
<b>Tab. 3:</b> <i>Tabulka fyzikálních vlastností 1-vinyladamantanu vypočítaných pomocí programu EPISuite<sup>TM</sup> [47].</i>	25
<b>Tab. 4:</b> <i>Navážky jednotlivých reaktantů pro přípravu 1. série vzorků, kde <math>w(VA)</math> je hmotnostní zlomek vinyladamantanu.</i>	29
<b>Tab. 5:</b> <i>Navážky jednotlivých reaktantů pro přípravu 2. série vzorků, kde <math>w(VA)</math> je hmotnostní zlomek vinyladamantanu.</i>	30
<b>Tab. 6:</b> <i>Tabulka naměřených vrubových houževnatostí 2. série vzorků, kde <math>w(VA)</math> je hmotnostní zlomek vinyladamantanu.</i>	37
<b>Tab. 7:</b> <i>Tabulka mechanických vlastností vzorků při namáhání v tahu, kde <math>w(VA)</math> je hmotnostní zlomek vinyladamantanu.</i>	38

## 11. SEZNAM GRAFŮ

<b>Graf 1:</b> <i>Graf závislosti kroutícího momentu na čase při hnětení 1. série vzorků</i> .....	33
<b>Graf 2:</b> <i>Graf závislosti kroutivého momentu na čase při hnětení 2. série. Všechny vzorky obsahovaly stejnou koncentraci iniciátoru a PP VA2-1 až PP VA2-4 obsahovaly rostoucí množství VA</i> .....	34
<b>Graf 3:</b> <i>Detail karbonylové oblasti FTIR spekter vzorků 1. série v bílých a čirých doménách</i> .....	35
<b>Graf 4:</b> <i>Graf závislosti MFR (230 °C; 2,16 kg) na hmotnostním zlomku VA v polypropylen</i> .....	36
<b>Graf 5:</b> <i>Graf závislosti vrubové houževnatosti na hmotnostním zlomku VA v polypropylen</i> s vyznačenými směrodatnými odchylkami .....	38
<b>Graf 6:</b> <i>Graf závislosti pevnosti v tahu na hmotnostním zlomku VA v polypropylen</i> s vyznačenými směrodatnými odchylkami .....	39
<b>Graf 7:</b> <i>Graf závislosti tažnosti na hmotnostním zlomku VA v polypropylen</i> s vyznačenými směrodatnými odchylkami .....	39
<b>Graf 8:</b> <i>FTIR spektrum 1-vinyladamantanu měřené na průchod</i> .....	40
<b>Graf 9:</b> <i>Detail vlnočtu 1 638 cm<sup>-1</sup> FTIR spekter vzorků. Všechny vzorky obsahovaly stejnou koncentraci iniciátoru a PP VA2-1 až PP VA2-4 obsahovaly rostoucí množství VA</i> .....	41
<b>Graf 10:</b> <i>Detail vlnočtu 910 cm<sup>-1</sup> FTIR spekter vzorků. Všechny vzorky obsahovaly stejnou koncentraci iniciátoru a PP VA2-1 až PP VA2-4 obsahovaly rostoucí množství VA</i> .....	42